Orientierungspolarisation und Raumbeanspruchung von Flüssigkeitsgemischen

Ein Beitrag zur Kenntnis des Ordnungszustandes der Moleküle in Flüssigkeiten

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität zu Würzburg

am 18. Mai 1937 vorgelegt von

Helmut Harms

aus Lübeck

1937

Druckerei und Verlag wissenschaftl. Werke Konrad Triltsch, Würzburg

Berichterstatter:

Prof. Dr. Wolf.

Prof. Dr. Harms.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Mutter

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543519_0116

Orientierungpolarisation und Raumbeanspruchung von Flüssigkeitsgemischen.

Ein Beitrag zur Kenntnis des Ordnungszustandes der Moleküle in Flüssigkeiten.

1. Einleitung.

Einer theoretischen Erfassung der Flüssigkeiten und insbesondere der Lösungen stehen heute noch erhebliche Schwierigkeiten im Wege. Es ist bisher nicht gelungen, von einer einheitlichen Schau her das makroskopische Verhalten der Lösungen molekularphysikalisch zu verstehen. Diese Tatsache muß befremden, wenn man bedenkt, daß die so überaus weit entwickelte präparative Chemie schon seit ihrer Entstehung vornehmlich mit dem flüssigen Zustand arbeitet, daß ein Verständnis des molekularen Einzelprozesses, d. h. des Geschehens zwischen den einzelnen Molekülen aber, wenn es sich um den Ablauf einer Reaktion in einer Flüssigkeit handelt, die Kenntnis des molekularen Zustandes der Flüssigkeit voraussetzt. Die Aufgabe, eine brauchbare Molekulartheorie der Flüssigkeiten zu schaffen, ist also so alt, wie die Chemie alt ist. Daß diese Aufgabe nicht gelöst wurde, daß im Gegenteil hier im Laufe der Zeit eine Kluft zwischen Theorie und Praxis entstand, die heute so fühlbar deutlich wird[1]), ist begründet in der historischen Entwicklung der physikalischen Chemie um die Jahrhundertwende. Gestützt auf die Erfolge der formalen Thermodynamik versuchte man die Gesetzmäßigkeiten der kinetischen Gastheorie unmittelbar auf Flüssigkeiten zu übertragen. Man kam, und das war entscheidend für die Beurteilung und die weitere Entwicklung, im Gebiet verdünnter Lösungen zu formalen Zusammenhängen, die ganz analog den schon bekannten Gasgesetzen waren (Massenwirkungsgesetz, van't Hoff'sches Gesetz, Raoult'sches Ge-

[1]) Man beachte besonders die in den letzten Jahren auftretenden Schwierigkeiten in der Chemie der Hochpolymeren, die aufs engste mit der Frage nach dem Ordnungszustand der Moleküle verknüpft sein dürften.

setz) und die in ihren Anwendungen große praktische Bedeutung hatten. Aber gerade dieser zunächst erfolgreiche Versuch wirkte sich auf die Dauer hemmend für die Erkenntnis und Charakterisierung des flüssigen Zustandes aus. Die Entwicklung des Molekülbegriffs aus dem gasförmigen Zustand und die dadurch bedingte Idealisierung des Moleküls als eines nach außen kräftefreien Atomhaufens brachte eine Einengung des Molekülbegriffs mit sich, die für Gase noch brauchbar[2]), für Flüssigkeiten aber nicht mehr tragbar ist: Eine Flüssigkeit kann nicht bestehen ohne Wirkung zwischenmolekularer Kräfte. Abstrahieren wir von diesen Kräften, von denen wir heute wissen, daß sie elektrischer Natur sind, so sehen wir bei der Betrachtung der Flüssigkeiten vom Wesentlichen ab, sodaß von da aus keine befriedigende Grundlage für eine Theorie der Flüssigkeiten gegeben werden kann, wenn man von einer solchen die Aufklärung der stofflichen Eigenschaften fordert. Das grundsätzliche Problem wurde indessen lange nicht deutlich gesehen, sodaß man glaubte, auf den hergebrachten Grundlagen aufbauen zu können, indem man den nun einmal nicht wegzudenkenden Wechselwirkungen der Moleküle durch formale Korrekturen an den „idealen Gasgesetzen" — Einführung von Aktivitätskoeffizienten u. dgl. — gerecht zu werden suchte. In jüngster Zeit jedoch mehren sich die Arbeiten, die grundsätzlich Neues wollen und eine brauchbare Molekulartheorie der Flüssigkeit anstreben. Eingeleitet wurde diese Arbeitsrichtung u. a. durch K. L. Wolf und Mitarbeiter[3]). Kennzeichnend für diese Richtung ist folgendes: Die charakteristischen Eigenschaften der Flüssigkeiten, dichte Packung der Moleküle, Wechselwirkung der Moleküle untereinander und deren Folgerungen werden nicht nur berücksichtigt, ihnen wird auch nicht nur ein Platz am Rande der Betrachtung zugewiesen, sondern sie werden zum Ausgangspunkt und Mittelpunkt der Betrachtungen überhaupt[4]). Die Problemstellung ist klar vorgegeben. Sie lautet allgemein: Untersuchung der

---

[2]) s. hierzu E. Steurer, Würzburger Dissertation, 1937.

[3]) K. L. Wolf, Zeitschr. f. phys. Chemie (B) 2, 39, 1928. W. Herold und K. L. Wolf, Zeitschr. f. phys. Chemie (B), 12, 165 und 195, 1931; G. Buthmann, ebenda 23, 100, 1933, G. Wiss, Diss. Kiel, 1934, O. Grabowski, Diss. Kiel, 1935, O. Grabowski und W. Herold, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) 28, 290, 1935, Chr. Hennings, Diss. Kiel, 1935, sowie Zeitschr. f. phys. Chemie (B) 28, 267, 1935. Weitere Lit. Ang. s. Hand- u. Jahrb. d. Chem. Phys. Bd. 6, I B Leipzig 1935, Abschn. 3, „Die Polarisation von Flüssigkeiten".

[4]) Dieser Standpunkt unterscheidet sich grundsätzlich von dem, welchen z. B. E. Hückel in einer neueren Arbeit (Zeitschr. f. Elektrochemie 42, 753, 1936) vertritt.

Wechselwirkungen der Moleküle in Flüssigkeiten und ihre Abhängigkeit von der Temperatur, von der Art der zwischenmolekularen Kräfte und von der Größe und der Gestalt der Teilchen. Denn es sind drei Einflüsse, die den molekularen Zustand der Flüssigkeit und somit die Wechselwirkung der Moleküle bestimmen:

1. Die Molekularbewegung, die eine möglichst feine Durchmischung der Teilchen molekularer Größe anstrebt.
2. Die zwischenmolekularen Kräfte, die Anlaß geben können zu Zusammenlagerungen, sei es nun zu fest gebundenen „Assoziaten" oder zu locker gebundenen „Solvaten"[5]), sei es also in einem stöchiometrischen Verhältnis oder nicht.
3. Die Größe und die Gestalt der molekularen Teilchen, die die Raumbeanspruchung wesentlich bestimmen.

Die Frage nach einer brauchbaren Molekulartheorie der Flüssigkeiten setzt also die Kenntnis des Ordnungszustandes der Teilchen molekularer Größe in Flüssigkeiten voraus. Daher haben alle Bestrebungen, die auf ein Verständnis der Flüssigkeiten abzielen, in diesem Punkte einzusetzen.

Ziel und Aufgabe dieser Arbeit ergibt sich nun unmittelbar aus der gekennzeichneten Problemstellung. Es sollen experimentelle Grundlagen und Ergebnisse geschaffen werden, die Aufschluß über den Ordnungszustand der Teilchen molekularer Größe in Flüssigkeiten geben können. Aus der Mannigfaltigkeit der Meßmöglichkeiten, denn letzten Endes gibt jede Meßgröße mittelbar Aufschluß über den Ordnungszustand der Moleküle in Flüssigkeiten, sind zunächst nur solche Messungen wertvoll, welche in einfacher und übersichtlicher Weise Rückschlüsse auf die Gestalt der Teilchen sowie deren zwischenmolekulare Kraftwirkung zulassen. Zur Erkennung des Ordnungszustandes sind neben der Messung der Mischungswärmen und dieser übergeordnet besonders die Bestimmung der Orientierungspolarisation und der Raumbeanspruchung von Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen geeignet. Ergeben die Mischungswärmen[6]) wesentlich Aufschluß über die zwischenmolekularen Kräfte, so können wir aus der Raumbeanspruchung auf den Einfluß von Größe, Gestalt und Kraft schließen. Die Orien-

[5]) Definition der „Assoziation" und „Solvatation" in diesem Sinne s. K. L. Wolf und H. G. Trieschmann, Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. 2, 1, 1936, und Handb. d. Chem. Physik. Bd. 6 I (B) S. 420 ff., Leipzig 1935.

[6]) Über die Mischungswärmen der in dieser Arbeit untersuchten Substanzpaare s. K. L. Wolf, H. Pahlke und K. Wehage, Zeitschr. f. phys. Chemie B, 28, I, 1935, und die demnächst erscheinende Würzburger Diss. von H. Frahm.

tierungspolarisation gibt weiter Aufschluß über die Feinheit der molekularen Durchmischung, und läßt — das ist für die Erkennung des Ordnungszustandes von großer Bedeutung — unmittelbar die Form der Zusammenlagerung der molekularen Teilchen erkennen.

Im Folgenden soll durch exakte Bestimmung der Orientierungspolarisation und der Raumbeanspruchung von Flüssigkeitsgemischen gezeigt werden, wie man von hier aus zu einem Beitrag zur Kenntnis des Ordnungszustandes der Teilchen molekularer Größe in Flüssigkeiten kommt.

2. Experimenteller Teil.

Zur Berechnung der Orientierungspolarisation war die Messung der Dielektrizitätskonstanten und der Dichten erforderlich. Da die Dichten überdies zur Diskussion der Raumbeanspruchung herangezogen werden sollten, mußten sie mit einer größeren Genauigkeit bestimmt werden, als es für die Berechnung der Orientierungspolarisation allein nötig gewesen wäre.

a) D.K.-Messung.

Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten (D.K.) erfolgte nach der Schwebungsmethode [7]) mit einer von Wolf und Groß [8]) angegebenen und von Chr. Hennings [9]) verbesserten Apparatur. Bezüglich der Einzelheiten, die sowohl die Apparatur wie auch die Meßtechnik betreffen, kann auf diese Arbeiten verwiesen werden. Es sei lediglich folgendes bemerkt:

Zur Erreichung des vollen Betrages der Orientierungspolarisation mußte mit quasistatischen Wechselfeldern gearbeitet werden. Diese Bedingung ist bei den untersuchten Flüssigkeiten sicher erfüllt [10]), wenn die Wellenlänge $\lambda > 100$ m ist. Die Messungen wurden ausgeführt bei einer Wellenlänge von etwa $\lambda = 350$ m.

Bei der Messung der D.K. wurde auf völlige Gleichheit der Frequenzen der beiden Sender eingestellt. Die Gleichheit konnte

---

[7]) Hdb. u. Jahrb. d. chem. Phys. Bd. 6, I B, Leipzig 1935, S. 273.
[8]) K. L. Wolf und J. W. Groß, Zeitschr. f. Phys. Chemie (B) 14, 305, 1931.
[9]) Chr. Hennings, Diss. Kiel 1935 u. Ztschr. f. Phys. Chem. (B) 28, 267, 1935.
[10]) s. Handb. u. Jahrb. d. chem. Physik, Bd. 6, I B, Leipzig 1935, S. 271.

durch Überlagerung der beiden Frequenzen über einen Widerstandsverstärker mit Hilfe eines Telefons festgestellt werden.

Die Kapazitätsänderungen wurden mit einem dem Flüssigkeitskondensator parallel geschalteten, von der P.T.R. geeichten Normalluftkondensator[12]) gemessen. Da mit dem vorgegebenen Kapazitätsbereich des Normalluftkondensators ε-Werte von 1,9—35 gemessen werden sollten, war es erforderlich, als Innenbelegungen des Flüssigkeitskondensators verschieden große, auswechselbare, scheibenförmige Platten zu benutzen, sodaß die Kapazität des Flüssigkeitskondensators in den Grenzen von 110—8$\mu\mu$F variiert werden konnte. Bei der Eichung des Kondensators mit Benzol konnten die kleineren Kapazitätswerte nicht mit derselben Genauigkeit bestimmt werden wie die größeren. Daraus ergibt sich, daß auch die Fehlergrenzen in den ε abhängig sind von deren Größe. Die Meßfehler betragen:

für ε-Werte von	2,00— 4,6	0,1%	in ε—1
für ε-Werte von	4,6 —11,0	0,4%—0,8%	„ ε—1
für ε-Werte von	11,0 —17,0	0,8%—1,8%	„ ε—1
für ε-Werte von	17,0 —34,0	2,0%—3,0%	„ ε—1

b) Dichte-Messungen.

Die Dichte-Messungen wurden mit einem Glasdilatometer von etwa 67 ccm Inhalt mit einer kalibrierten Kapillare von 6 cm Länge und 1 mm Radius ausgeführt. Die Wägungen, die auf ± 0,2 mg ausgeführt werden konnten, wurden auf das Gewicht $P_{vac.}$ im luftleeren Raum reduziert unter Berücksichtigung des Barometerstandes (b), der Temperatur (t) im Wägekasten und der Wasserdampftension (e)[13]) nach folgender Beziehung:

$$P_{vac.} = P_{Luft.} \cdot \left[1 + \delta\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{d_1}\right)\right]$$ [14])

d . . . . . spez. Gew. der Substanz.
d_1 . . . . . spez. Gew. der Gewichtsst.

$$\delta = \frac{0.001293}{1 + 0.00367 \cdot 8} \cdot \frac{b - \frac{3}{8}e}{760} =$$ spez. Gew. der Luft.

Die Eichung des Pyknometers erfolgte mit mehrfach destilliertem Wasser, das durch Abkochen CO_2-frei gemacht war. Als

[12]) Normalluftkondensator von Spindler und Hoyer, Nr. 767.
[13]) Die Wasserdampftension wurde gleich 16 mm gesetzt.
[14]) s. Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, 5. Aufl. I, S. 14.

Eichwerte dienten die von der P.T.R. sehr genau ermittelten Dichten in g/ccm. Die Eichkurven verliefen bei den gewählten Temperaturen 6°, 30°, 40° und 46° C vollkommen linear und erwiesen sich, wie durch mehrfache, später ausgeführte Kontrollmessungen gezeigt werden konnte, innerhalb der Fehlergrenzen über den Zeitraum von $1^1/_2$ Jahren als reproduzierbar (s. Tab. 1).

Teilstrich	Volumen		
	Juli 1935	Mai 1936	Januar 1937
20	67,0541	67,0538	67.0548
25	67,0385	67,0343	67,0394
30	67,0230	67,0229	67,0241
35	67,0075	67,0078	67,0088
40	66,9920	66,9925	66,9935

Das Pyknometer wurde einschließlich Kapillare zum Temperaturausgleich solange in dem Thermostaten belassen, bis innerhalb von 10 Minuten keine Änderung der Meniskushöhe mehr festzustellen war. Dieser Zustand war im allgemeinen erst nach 20—30 Minuten erreicht. Die so bestimmten Dichten sind mit einem Fehler von nur 0,015 ‰ behaftet. Innerhalb dieser Fehlergrenzen stimmen die gemessenen spez. Gewichte s von Methanol und Aethanol mit den vom Bureau of Standards mit derselben Genauigkeit angegebenen überein (s. Tab. 2), wobei zum unmittelbaren Vergleich interpoliert werden mußte.

	Bureau of Standards	eigene Messungen
Methanol . . .	s (25/4) = 0,78658	s (25/4) = 0,78655
Aethanol . . .	s (25/4) = 0.78506	s (25/4) = 0.78508

c) Thermostaten.

Da die Temperaturabhängigkeit der Orientierungspolarisation und der Dichten mit in die Betrachtung einbezogen werden sollte und eine Diskussion der Temperaturabhängigkeit am ehesten möglich sein müßte, wenn das betrachtete Temperaturintervall möglichst breit war, wurden zwei Thermostaten, Inhalt etwa 30 Liter Wasser, benötigt. Davon wurde der eine, der auf Temperaturen

von 30°, 40° oder 46° C gebracht werden konnte, in der üblichen Weise mit Relais, Thermoregulator und Heizlampen auf konstanter Temperatur gehalten. Der andere Thermostat, der mit einem Überlauf versehen war, wurde durch hinzufließendes Eiswasser auf 6° C konstant eingestellt. Die Regulierung des Zuflusses erfolgte durch einen über Thermoregulator und Relais gesteuerten elektromagnetisch betriebenen Wasserhahn[15]), dessen Konstruktion sich gut bewährt hat. Die Temperaturkonstanz der Thermostaten betrug ± 0,005° C.

d) Reinigung der Substanzen[16]).

An die Reinheit und insbesondere an die Wasserfreiheit der Substanzen mußten hohe Anforderungen gestellt werden, denn wie die eigenen Messungen ergaben und wie der Vergleich mit den Messungen anderer Autoren zeigt, wird durch geringen Wassergehalt der reinen Komponenten der molekulare Zustand der Flüssigkeitsgemische über den ganzen Konzentrationsbereich so geändert, daß diese Änderungen sich im makroskopischen Verhalten der Flüssigkeitsgemische merklich äußern[17]). Die Alkohole, von Kahlbaum „pro analysi" bezogen, wurden nach der Vorschrift von P. Walden[18]) mit Aluminiumamalgam behandelt.

Ihr Wassergehalt ließ sich nach der Methode von K. Fischer[19]) durch Titration feststellen und ergab sich zu 1 bis 2 ‰ Hexan, Cyclohexan und Benzol wurden in der üblichen Weise gereinigt. Quantitative Analysen mittels der Ultraviolettabsorption zeigten im Cyclohexan noch 2% Benzol, welches durch Nitrieren und mehrfach fraktionierte Destillation beseitigt werden konnte. Tetrachlorkohlenstoff pro analysi wurde über $CaCl_2$ abdestilliert. Das Dioxan wurde durch mehrfaches Ausfrieren von dem Hauptanteil seines Wassergehaltes befreit, alsdann mit Natriumsulfit getrocknet und über Natrium abdestilliert. Dieser Prozeß wurde des

---

[15]) Eine eingehende Beschreibung des elektromagnetischen Wasserhahns wird in der Würzburger Diss. von H. Rößler demnächst gegeben.

[16]) Die Substanzen wurden, da gleichzeitig bei anderen Messungen des Instituts (Viscositäten, Mischungswärmen, Dampfdrucke, Ausdehnungskoeffizienten, Löslichkeiten) die gleichen Substanzen gebraucht wurden, zum Teil in größeren Mengen in gemeinsamer Arbeit gereinigt, sodaß die verwandten Substanzen in allen genannten Arbeiten (Rößler, Frahm, Steurer, Behrens, Würzb. Diss. 1937 und Trieschmann, Habilitationsarbeit, Würzburg 1937) den gleichen Reinheitsgrad haben.

[17]) Das wird weiter unten am Beispiel Äthylalkohol-Dioxan näher besprochen.

[18]) P. Walden, Zeitschr. f. Phys. Chemie 114, 281, 1925.

[19]) Zeitschr. f. angew. Chemie 48, 394, 1935.

öfteren wiederholt. Die Genauigkeit unserer Dichtemessungen gab uns neben den bisher genannten Methoden zur Prüfung des Reinheitsgrades der Substanzen eine weitere zuverlässige Kontrolle über den erzielten Reinheitsgrad und gab uns weiter die Möglichkeit, die zu verschiedenen Zeiten destillierten Substanzen bezüglich ihres Reinheitsgrades unmittelbar miteinander zu vergleichen.

3. Theoretische Grundlagen.

Das makroskopische Verhalten der Flüssigkeiten, das durch den jeweiligen molekularen Zustand der Flüssigkeit bedingt wird, soll in Verbindung gebracht werden mit den zwischen den Molekülen in der Flüssigkeit wirkenden Kräften und mit der Größe und der Gestalt der molekularen Teilchen. Von den zwischenmolekularen Kräften können interionische Kräfte außer Betracht gelassen werden, da die vorliegende Untersuchung sich auf Flüssigkeitsgemische beschränkt, in denen mit dem Auftreten von Ionen in so merklicher Zahl, daß sie die Erscheinungen nachweisbar beeinflussen könnten, nicht gerechnet werden muß. Wirksam sind dagegen immer Dispersionskräfte und in den meisten Fällen — und dann oft bestimmend — Dipol- bzw. Quadrupol-, Richt- und Induktionskräfte.

Richtkräfte beruhen auf der unmittelbaren Wechselwirkung fester (permanenter) rotierender Multipole: Nach Keesom[20]) besteht zwischen unpolarisierbaren, permanenten, rotierenden Dipolen im Mittel eine Anziehung, wobei die mittlere potentielle Energie E_p zweier Moleküle mit dem Dipolmoment μ im Abstand r_{12} gegeben wird zu:

$$E_p = -\frac{2}{3}\frac{\mu^4}{r_{12}^6}\frac{1}{kT} + \frac{382}{225}\frac{\mu^8}{r_{12}^{12}}\left(\frac{1}{kT}\right)^3 + \ldots .$$

Induktionskräfte (Debye[21]) kommen zustande infolge der Polarisierbarkeit α eines Moleküls im Feld eines langsam rotierenden Dipolmoleküls. Da das induzierte Moment immer in Richtung des induzierenden Moments fällt, resultiert eine Anziehung. Die Wechselwirkungsenergie E_p zwischen zwei polarisierbaren Dipolen mit den Dipolmomenten der Größe μ_1 und μ_2 im Abstand r_{12} ist gegeben zu:

---

[20]) Literaturzusammenstellung bei K. F. Herzfeld, Hdb. d. Physik, XXIV, 2, 2. Auflage, S. 183 Anm., Berlin 1934.

[21]) s. P. Debye, Polare Molekeln, Leipzig 1929.

$$E_p = -\left(\frac{\mu_1^2 \alpha_2}{r_{12}^6} + \frac{\mu_2^2 \alpha_1}{r_{12}^6}\right)$$

Die Dispersionskräfte, die immer auftreten, sind eine Folge der gegenseitigen Beeinflussung der schnell bewegten Elektronen in den Atomen und Molekülen; man kann die durch die intraatomaren Elektronenbewegungen hervorgerufenen elektrischen Wechselfelder formal durch die Wechselfelder oscillierender Dipole mit bestimmten Frequenzen ν_1 und ν_2 ersetzen. Unter dem Einfluß dieser Wechselfelder werden in den sich einander nähernden polarisierbaren Molekülen Momente induziert, die, wie London[22]) zeigen konnte, insgesamt eine Anziehung ergeben. Die Wechselwirkungsenergie beträgt:

$$E_p = -\frac{3}{2}\frac{1}{r_{12}^6}\frac{h\nu_1 \cdot h\nu_2}{h\nu_1 + h\nu_2}\alpha_1 \alpha_2$$

Die größten Kraftwirkungen sind demnach bei solchen Molekülen zu erwarten, die ein großes Dipolmoment besitzen und leicht polarisierbar sind. Diese Moleküle sollten auch am ehesten, da spezifisch richtende Kräfte wirksam sind, zumal bei niedrigen Temperaturen (s. die Temperaturabhängigkeit der Richtkräfte) zur Bildung wohldefinierter „Assoziate" neigen. Nicht in gleichem Maße können „Assoziationserscheinungen" auf Grund des Dispersionseffektes (wegen des Fehlens der richtenden Kräfte) erwartet werden.

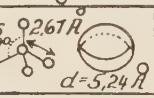
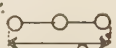
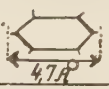
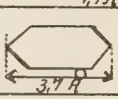
Zur Erforschung der Größe und der Gestalt der „chemisch abgesättigten" Moleküle stehen heute die verschiedensten Methoden zur Verfügung. Neben den chemischen Methoden zur Bestimmung der räumlichen Struktur (Abzählung von Isomeren, Substitutionsreaktionen usw.) sind es vor allen Dingen die physikalischen Methoden, die in neuester Zeit weitgehend zur Aufklärung der Molekülgestalt und der Molekülgröße herangezogen werden konnten. Als besonders erfolgreich haben sich in dieser Hinsicht die Untersuchungen der Röntgen- und Elektroneninterferenzen an Gasen, die Abzählung der Freiheitsgrade aus den spezifischen Wärmen, die Bestimmung der elektrischen Ladungsverteilung in Molekülen durch Dipolmomentmessungen, die Untersuchungen der optischen Anisotropie durch Messung des Depolarisationsgrades und der Kerrkonstanten und die Analysen der Bandenspektren (Ultrarotspektrum, Ramanspektrum) erwiesen. Eine eindeutige Festle-

[22]) London F., Z. S. f. Phys. 63, 245, 1930 sowie Z. physikal. Chem. (B) 11, 222, 1930.

gung der Molekülgestalt und der Molekülgröße ist durch die Anwendung nur einer Methode in den seltensten Fällen möglich. Jedoch gelingt eine eindeutige Zuordnung bei einfachen Molekülen, wie etwa CO_2, H_2O usw., durch Kombination der genannten Methoden.

In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse zusammengefaßt, die man

Tabelle 3. [23])

Substanz	Geometrische Gestalt	$\mu \cdot 10^{18}$	Bemerkungen
Cyclohexan	Treppenf. Wannenf.	0	
Hexan	Extremfälle: Zick-Zack-Form Spiralform	0	
Tetrachlor-kohlenstoff	reguläres Tetraeder 	0	gr. Partialmoment $\mu(C\text{-}Cl) \simeq 1.5 \cdot 10^{-18}$ optisch isotrop
Schwefel-kohlenstoff	Symmetr. Stab 	0	optisch anisotrop
Benzol	reg. eben. Sechsring 	0	opt. anisotrop.
Dioxan		0	gr. Partialmom. $\sim 7.3 \cdot 10^{-18}$ opt. anisotrop
Aceton		2,73	nur teilweise freiliegender Dipol
Methanol	gewinkelt	1,67	freiliegender OH-Dipol
Äthanol	gew.	1,70	nicht ganz so freiliegender Dipol wie beim Methan.
Wasser	gew.	1,84	freiliegender Partial-Dipol $\mu_{OH} \simeq 1.6 \cdot 10^{-18}$

[23]) Zahlenmaterial nach Stuart (Molekülstruktur, Berlin 1935) u. O. Fuchs u. K. L. Wolf (Hand- u. Jahrb. d. chem. Phys. Bd. 6, I B, Leipzig 1935).

auf Grund der oben genannten Methoden für die „abgesättigten Moleküle" der in dieser Arbeit verwandten Substanzen erhält. Außer der geometrischen Gestalt und der Größe der Moleküle (erste Spalte der Tab. 3) sind das Dipolmoment und weitere Daten (Polarisierbarkeit, Anisotropie der Polarisierbarkeit, Partialmomente), die wichtig sind für die Erkennung der zwischenmolekularen Kräfte, angegeben.

Es soll jetzt versucht werden, auf Grund allgemeiner Betrachtungen an einer vorgegebenen Problemstellung, die im Hinblick auf die Orientierungspolarisation entsteht, zu Ergebnissen zu kommen, die ebenfalls allgemeine Bedeutung haben. Gegenstand der Orientierungspolarisationsmessungen sind dipol-dipollose Flüssigkeitsgemische. Es entsteht hier die Frage, w i e und w a r u m mischen sich die Dipolmoleküle (A) der einen Flüssigkeit mit den dipollosen Molekülen (B) der anderen? Während die Antwort auf das „w i e" uns Aufschluß über den augenblicklichen „statischen" molekularen Ordnungszustand eines Flüssigkeitsgemisches geben und diesen lediglich beschreibend darstellen soll — wir können hier von einer Morphologie der Flüssigkeiten sprechen — verlangt das „w a r u m" eine Erklärung dafür, wie beim Mischen zweier Flüssigkeitspaare in gegebenem Mengenverhältnis sich jeweils gerade ein ganz b e s t i m m t e r, seinerseits vom Mischungsverhältnis abhängiger molekularer Ordnungszustand e i n s t e l l t. Zur ursächlichen Erklärung ist also die Betrachtung des eigentlichen Mischungsvorgangs notwendig, wobei allerdings der zeitliche Ablauf des Vorgangs in d i e s e m Zusammenhang nicht interessiert, sondern vielmehr nur die t r e i b e n d e n K r ä f t e, die zur Einstellung des Gleichgewichtes führen.

Unserer beschreibenden Darstellung der Flüssigkeiten legen wir eine vom üblichen Sprachgebrauch abweichende Terminologie zugrunde. Dieses geht aus dem Bestreben z w a n g s l ä u f i g hervor, daß von einer sinnvollen Terminologie notwendigerweise verlangt werden muß, daß sie dem tatsächlichen Naturgeschehen schon so angepaßt ist, daß durch sie die Sicht auf Ursache und Wirkung weitgehend erleichtert wird. Daß auf dem Gebiet der Flüssigkeiten bzw. Flüssigkeitsgemische eine solche Terminologie noch nicht bestand, ist verständlich, da, wie schon gesagt, die charakteristischen Faktoren, die den flüssigen Zustand bedingen, nämlich M. B., Zw.K.[24]), Größe und Gestalt der Moleküle, nicht zum Ausgangspunkt und Mittelpunkt der Betrachtungen gemacht wurden.

[24]) lies: Molekularbewegung, zwischenmolekulare Kräfte.

Wir gehen bei unseren Definitionen davon aus, daß eine Flüssigkeit eine dichte Zusammenlagerung von Teilchen molekularer oder übermolekularer Größe („molekulare" Gemenge können wir die Flüssigkeiten nennen), ist, derart, daß kein Molekül bzw. „Übermolekül" an einen festen Ort innerhalb der Flüssigkeit gebunden ist und bezeichnen Flüssigkeitsgemische, bei denen die Kraftwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen bzw. „Übermolekülen" für die betrachteten Erscheinungen unwesentlich werden, als „molekulare" bzw. „übermolekulare" „Mischungen". Die Eigenschaften der „Mischungen" werden wesentlich durch Größe und Gesalt der Moleküle bzw. „Übermoleküle" und durch die Molekularbewegung bestimmt. Im Gegensatz zu den „Mischungen" definieren wir als „molekulare" bzw. „übermolekulare" „Lösung" ein „molekulares" bzw. „übermolekulares" „Gemenge", in welchem die zwischen allen Molekülen bzw. „Übermolekülen" des Ganzen bestehenden Kraftwirkungen die Erscheinungen vorwiegend bestimmen. Kein einziges Molekül bzw. „Übermolekül" ist frei beweglich, sondern beeinflußt mit seiner Bewegung seine Nachbarn und letzthin die Gesamtheit aller Moleküle in der Flüssigkeit. Die Eigenschaften der Lösungen können so, wenn die Kräfte nur groß und weitreichend sind, oft unter Absehen von der Gestalt allein aus Energiebetrachtungen hergeleitet werden.

Unsere oben gestellte Frage nach der Durchmischung der Dipolmoleküle A der einen Flüssigkeit mit den dipollosen Molekülen B der anderen muß durch den molekularen Zustand beider Flüssigkeiten und deren molekulare Wechselwirkung bedingt sein. Nimmt man an, und die Erfahrungen bestätigen dieses, daß in reinen Dipolsubstanzen mit freiliegendem Dipol die Dipolmoleküle A zu hochmolekularen „Übermolekülen" zusammengelagert sind, besser möchten wir sagen aneinander „gelöst" [25]) sind, so sind für ihre molekulare Verteilung die Molekularbewegung und die zwischen den Molekülen bzw. „Übermolekülen" bestehenden Kraftwirkungen, im folgenden als Kräfte AA, BB und AB abgekürzt, maßgebend. Während die Kräfte zwischen A-Molekülen und A-Molekülen und zwischen B-Molekülen und B-Molekülen eine Durchmischung beider Flüssigkeiten zu verhindern suchen, begünstigen die Molekularbewegung und die Kräfte zwischen Molekülen A und B eine solche. Die unmittelbare Messung der zwischenmolekularen

[25]) „gelöst", weil kraftmäßig verbunden.

Kräfte ist experimentell nicht möglich, wohl aber können aus der Bestimmung der Mischungswärmen unter Umständen die Trennungsarbeiten der „Übermoleküle“ berechnet und hieraus Rückschlüsse auf die Größe der zwischenmolekularen Kräfte gezogen werden. Die auf ein Mol eines Mischungspartners bezogene Mischungswärme Q_M läßt sich für den Fall eines dipol-dipollosen Flüssigkeitsgemisches aus drei Anteilen zusammensetzen:[26])

$$Q_M = - D_{AA} - D_{BB} + D_{AB}$$

Q_M = molare Mischungswärme,
D_{AA} = Trennungsarbeit der Übermoleküle A,
D_{BB} = Trennungsarbeit der dipollosen Moleküle B,
D_{AB} = Wechselwirkungsenergie zwischen den Molekülen A und B.

Die in unserem Institut ausgeführten Messungen der Mischungswärmen an Flüssigkeitspaaren gestatten für kleine Konzentrationen halb quantitative Aussagen über diese Größen D_{AA}, D_{BB} und D_{AB} zu machen. Bei den untersuchten dipol-dipollosen Flüssigkeitspaaren traten nur negative Wärmetönungen auf; daraus kann geschlossen werden, daß in diesen Fällen $|D_{AA} + D_{BB}| > |D_{AB}|$ ist, wobei die Trennungsarbeit D_{BB} der dipollosen Moleküle, wie wieder die Mischungswärmen selbst zeigen, gegenüber den Größen D_{AA} und D_{AB} in den meisten Fällen vernachlässigt werden kann. Weiter ergibt sich, um hier eine Vorstellung über die Energie der Komplexe zu geben, die Arbeit zur Entassoziation (Dissoziation) der Alkoholkomplexe in Einermoleküle (bezogen auf ein Grammol Alkohol) $D_{Alk.}$ zu — 10 kcal[27]). Zum Vergleich hierzu sei die mittlere Energie der Molekularbewegung angegeben; sie beträgt bei den höchsten Meßtemperaturen (46° C) etwa 1 k-cal/Mol.

In Bezug auf die zwischenmolekularen Kräfte kann aus den Ergebnissen der Mischungswärmen gefolgert werden, daß bei dipol-dipollosen Flüssigkeitspaaren K_{BB} gegenüber den anderen Kräften in den meisten Fällen vernachlässigbar ist und daß K_{AA} wohl größer und gleich K_{AB} sein kann, aber nicht größenordnungsmäßig kleiner als K_{AB}, übereinstimmend mit unseren Vorstellungen über Richt-, Induktions- und Dispersionskräfte. Während in K_{BB} nur Dispersionskräfte auftreten, sind in K_{AB} neben diesen noch Induktions-

---

[26]) siehe hierzu K. L. Wolf, H. Pahlke u. K. Wehage Z. f. phys. Chem. (B) 28, 1 1935.
[27]) s. Landolt-Börnstein: Phys.-chem. Tabellen III c, 2726.

kräfte und in K_{AA} außerdem Richtkräfte wirksam. Es ergeben sich dann folgende Möglichkeiten:

1. Die Kräfte zwischen A—A sind von derselben Größenordnung wie die Kräfte zwischen A—B.

a) $kT >> D_{AA}$

Die kinetische Energie der Molekularbewegung ist so groß, daß ihr gegenüber die potentiellen Energien der Komplexe D_{AA} und D_{AB} zu vernachlässigen sind. Die zwischenmolekularen Kräfte spielen kaum eine Rolle mehr. Die Flüssigkeit ist unter diesen Bedingungen nicht existenzfähig, sie geht im Grenzfall in den molekular vollständig durchmischten Dampf über („Vollständige molekulare Durchmischung"). Wir bezeichneten ein derartiges molekulares Gemenge, in dem Kraftwirkungen zwischen den Molekülen nicht bestehen oder vernachlässigbar sein sollten, als molekulare „Mischung".

b) $kT << D_{AA}$

Da die mittlere kinetische Energie der Molekularbewegung nicht mehr ausreicht, die Komplexe AA bzw. AB zu zerstören, und nur Stöße wirksam sind, die gemäß der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung eine größere kinetische Energie besitzen als die potentielle Energie der Komplexe, tritt nur eine „partielle molekulare Durchmischung" ein. Der Grad der Durchmischung hängt im wesentlichen von der Größe der zwischenmolekularen Kräfte und, wenn diese vorgegeben sind, von der kinetischen Energie der Molekularbewegung (Temperatur) ab. Je nachdem, ob die Kräft zwischen den „Übermolekülen" eine wesentliche Rolle spielen oder nicht, liegen hier übermolekulare „Lösungen" oder „Mischungen" vor. Mit zunehmender kinetischer Energie (kinetische Energie der Molekularbewegung vergleichbar mit den potentiellen Energien der Komplexe — also falls $kT < D_{AA}$) gehen die übermolekularen „Lösungen" bzw. „Mischungen" über in molekulare „Lösungen" bzw. „Mischungen".

Eine „partielle molekulare Durchmischung" (Assoziation und dergleichen) werden wir in den meisten Fällen bei den zu betrachtenden dipol-dipollosen Flüssigkeitsgemischen zu erwarten haben. Denn im allgemeinen sind hier die maßgeblichen Kräfte zwischen den Dipolen der Sorte A von derselben Größenordnung — oft sogar größer — als die Kräfte zwischen den Molekülpaaren A und B, und die mittlere kinetische Energie der Molekularbewegung bleibt bei

den Meßtemperaturen (s. o.) kleiner als die Wechselwirkungsenergie der Molekülkomplexe D_{AA}.

2. Die Kräfte zwischen AA sind von größerer Ordnung als die Kräfte zwischen AB.

a) $kT << D_{AA}$

Die starken Kräfte zwischen AA bedingen einen festen Zusammenhalt der Flüssigkeit A. Da die potentielle Energie der Komplexe AA von größerer Ordnung ist als die Wechselwirkungsenergie zwischen A und B und ebenfalls sehr viel größer ist als die mittlere kinetische Energie der Molekularbewegung, tritt (entspr. der Maxwell-Verteilung) nur noch selten Zerstörung eines Komplexes AA durch einen energiereichen Stoß auf, sodaß nur eine äußerst schlechte Durchmischung stattfindet. Erscheinung der Mischungslücke.

b) $kT < D_{AA}$

Wird die kinetische Energie der Molekularbewegung so gesteigert, daß sie der Größenordnung nach vergleichbar wird mit der Wechselwirkungsenergie D_{AA}, jedoch in ihrem Wert noch kleiner bleibt als D_{AA}, so führt dieses zur besseren molekularen Durchmischung (Entassoziation) bzw. zur Zurückdrängung des Bereiches der Nichtmischbarkeit. Die Flüssigkeit geht dann durch den Zustand der „partiellen molekularen Durchmischung", und da voraussetzungsgemäß die Kräfte zwischen $D_{AB} << D_{AA}$ sind, durch den Zustand der „übermolekularen Mischung" allmählich über in den Zustand der „molekularen Mischung" und von da für den Fall c) $kT >> D_{AA}$ in den molekular vollständig durchmischten Dampf.

Der Grad der partiellen Durchmischung hängt außer von den Kräften und der Molekularbewegung ab von dem Mengenverhältnis beider Molekülsorten; bei hinreichend großem Überschuß der nichtassoziierten Substanz tritt indessen in allen Fällen vollständige molekulare Durchmischung der assoziierten Substanz ein, unabhängig davon, ob das System bei der betreffenden Temperatur eine Mischungslücke hat oder nicht. Denn nach dem Maxwell-Boltzmann'schen Verteilungsgesetz kommen immer Stöße vor, deren kinetische Energie auch bei den Meßtemperaturen, obwohl das mittlere kT kleiner als die Wechselwirkungsenergie der molekularen Teilchen ist, größer sein wird als die potentielle Energie der Komplexe. Durch solche Stöße werden die Komplexe A_2 auseinander gebracht; bei kleinen Konzentrationen der Substanz A

kommen die Einermoleküle der Sorte A nur selten wieder zusammen, da die Stoßwahrscheinlichkeit in der hinreichend verdünnt gewählten Lösung äußerst gering ist, sodaß das Gleichgewicht für die Reaktion $A + A \rightleftharpoons A_2$ [28]) ganz auf der Seite der Einzelmoleküle liegt. Umgekehrt folgt, daß bei der Anhäufung von Dipolen in einer dipollosen Substanz infolge der vorhandenen starken Richtkräfte und der Erhöhung der Stoßwahrscheinlichkeit zunehmend Assoziationserscheinungen auftreten müssen.

Bei der Anwendung der Debye'schen Theorie der Orientierungspolarisation [29]) auf Flüssigkeiten sind diese Assoziationserscheinungen zu beachten. Es ist zu prüfen, ob dann noch die Debye'sche Beziehung, die die molekulare Orientierungspolarisation P' mit dem Dipolmoment μ verknüpft zu

$$P' = \frac{4\pi}{3} N_L \frac{\mu^2}{3kT} \text{ mit } (N_L = 6{,}06 \cdot 10^{23})$$

in ihren Voraussetzungen erfüllt ist, und ob (trotz der Wirkung zwischenmolekularer Kräfte) diese Beziehung über den ganzen Konzentrationsbereich erfüllt sein kann [30]).

Wir behandeln:

1. den Faktor $\frac{4\pi}{3}$ Der Faktor $\frac{4\pi}{3}$ der als „Konstante des inneren Feldes" bezeichnet wird, weil er die Größe des am Molekül innerhalb des Dielektrikums angreifenden Feldes bestimmt, ist abhängig von dr Wechselwirkung eines molekularen Teilchens mit seinen Nachbarn. Er kann nur unter der Annahme molekular vollständig ungeordneter, quasiisotroper Medien zu $\frac{4\pi}{3}$ errechnet werden. Im Falle assoziierter Flüssigkeiten kann im allgemeinen nicht vorausgesagt werden, wie weit diese Annahme hier noch

---

[28]) Wir betrachten nur die Zweierkomplexe, da bei kleinen Konzentrationen nur diese noch eine Rolle spielen. Bei größeren Konzentrationen gelten entsprechende Überlegungen, etwa für den Zerfall und für die Bildung von Dreierkomplexen, z. B. nach $2A_3 \gtrless 3A_2$.

[29]) s. P. Debye, Polare Molekeln, Leipzig 1929; S. 24.

[30]) Wir legen für dipol-dipol Flüssigkeiten für die Orientierungspolarisation eine „ideale" Mischungsregel zugrunde, der zufolge bei i-verschiedenen Molekülsorten mit den Momenten μ_i für eine Mischung die Formel gelten sollte:

$$P' = \frac{4\pi}{3} N_L \sum \frac{\mu_i^2}{3kT} \text{ mit } N_L = \Sigma N_i ,$$

die sich, falls nur zwei Molekülsorten vorkommen, deren eine das Moment Null hat, vereinfacht zu $P'_1 = \frac{4\pi}{3} N_L \frac{\mu_1^2}{3kT}$.

zutrifft. Es ist jedoch möglich, diese Frage experimentell zu beantworten, indem man die Konzentrationsabhängigkeit der Molekularrefraktion R untersucht. Daß die Molekularrefraktion Aufschluß über die Konstante des inneren Feldes zu geben vermag, hat seinen Grund darin, daß in die Molekularrefraktion derselbe Faktor unter denselben Voraussetzungen eingeht wie in die Molekularpolarisation. Nach Debye gilt nämlich die Beziehung[31]) für die gesamte Molekularpolarisation: $P \equiv \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi}{3} N_L \left(\frac{\mu^2}{3kT} + \alpha_\infty\right)$, wobei das Glied $\frac{4\pi}{3} N_L \alpha_\infty \equiv P''$ als Verschiebungspolarisation, das Glied $\frac{4\pi}{3} N_L \frac{\mu^2}{3kT} \equiv P'$ als Orientierungspolarisation bezeichnet wird und α_∞ die Polarisierbarkeit der Moleküle für die Frequenz Null angibt. P" wird seinerseits aus praktischen Gründen in zwei Anteile P''_{EL} und P''_{UR} aufgespalten, von denen der erstere[32]) leicht aus Messungen der Brechungsexponenten im sichtbaren Spektrum durch Extrapolation auf unendlich lange Wellen bestimmt werden kann zu:

$$P''_{EL} = \frac{n^2_\infty - 1}{n^2_\infty + 2}\frac{M}{\varrho} \equiv R_\infty = \text{Molekularrefraktion}$$

An der Molekularrefraktion kann geprüft werden, da Assoziationserscheinungen hier nicht (wie in die Orientierungspolarisation) unmittelbar eingehen, wieweit der Faktor $\frac{4\pi}{3}$ sich bewährt.

Wird z. B. die nach der Mischungsregel aus einem Flüssigkeitspaar wie etwa Alkohol-Hexan gewonnene Molekularrefraktion des Alkohols als unabhängig von Konzentration und Temperatur gefunden, so wäre daraus zu schließen, da bei kleinen Alkoholkonzentrationen sicher die Voraussetzungen für den Faktor $\frac{4\pi}{3}$ erfüllt sind, daß diese Voraussetzungen auch noch für hohe Konzentrationen, wo also Assoziation vorliegt, ihre Gültigkeit hätten.

---

[31]) Genaueres hierzu s. O. Fuchs und K. L. Wolf, Hnd. u. Jhrb. d. chem. Phys. Bnd. 6, I, B, Seite 247 und 261. Dort auch Näheres zu den hier verwandten Bezeichnungen.

[32]) P''_{EL} ist bei allen hier zu untersuchenden Dipolsubstanzen $>> P''_{UR}$. Da P''_{UR} genau nicht bekannt ist, wird im folgendem, wenn die Orientierungspolarisation betrachtet werden soll, anstatt dessen immer die Größe $P - R_\infty = P' + P''_{UR}$ betrachtet, was keinen wesentlichen Einfluß hat, da P''_{UR} praktisch konzentrationsunabhängig und vor allen Dingen neben P' vernachlässigt ist; s. hierzu auch Seite 30/31.

Tatsächlich zeigen nun Untersuchungen von H. Poltz[33]), daß die Konzentrationsabhängigkeit der Molekularrefraktion über den ganzen Konzentrationsbereich verschwindend klein ist[34]), sodaß wir auch für assoziierte Flüssigkeiten wenigstens näherungsweise und bestimmt bei kleinen und mittleren Konzentrationen den Faktor $\frac{4\pi}{3}$ beibehalten können.

2. Die Teilchenzahl. Ein Mol bedeutet nach der kinetischen Gastheorie soviel Substanz, daß in ihr $6 \cdot 10^{23} = N_L$ „frei bewegliche Teilchen" vorhanden sind. Mischt man der Einwaage nach n-Mole (1 Mol = Gramm-Mol des Dampfes) einer Substanz A mit m-Molen einer Substanz B, so sollten $(n + m) \cdot N_L$ frei bewegliche Teilchen vorliegen. In den weitaus meisten Fällen treten aber infolge von zwischenmolekularen Kräften Solvatations- und Assoziationserscheinungen auf, die die Zahl der „frei beweglichen Teilchen" herabsetzen. Die zahlenmäßige Erfassung stößt dann deshalb auf Schwierigkeiten, weil die Verteilung der $(n + m) \cdot N_L$ Teilchen auf die verschiedenen Komplexe mit verschiedenem Molekulargewicht nicht bekannt ist.

Diese Schwierigkeit wird wie allgemein üblich umgangen, indem man die in Betracht kommenden Erscheinungen nicht auf N_L „frei bewegliche Teilchen" der betreffenden Substanz, sondern auf die Gesamtheit von N_L Einzelmolekülen (die aus der Einwaage und dem theoretischen Molekulargewicht berechnet werden kann n = Einwaage/Molekulargewicht) bezieht, unabhängig davon, ob und wie diese im flüssigen Zustand zu Komplexen zusammengelagert sind. Wir bezeichnen die in dieser Art auf N_L Einzeldipolmoleküle bezogene Orientierungspolarisation bei Flüssigkeiten als „scheinbare molekulare Orientierungspolarisation", da sie nicht auf N_L „frei bewegliche Teilchen" bezogen ist, sondern auf eine Substanzmenge, die im verdünnten Dampf aus N_L Einzeldipolmolekülen bestände.

3. Das Dipolmoment der molekularen Teilchen.

Geben Punkt 1 und 2 keinen Anlaß zu einer wesentlichen Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation, so muß

[33]) H. Poltz: Kieler Diss. 1936.

[34]) Aus diesem Grunde wurde wie bei Chr. Hennings l. c. auf die Messung der Molekularrefraktion der Lösungen verzichtet. Zur Ermittlung der Orientierungspolarisation wurden von den berechneten P-Werten die jeweils aus der Atomrefraktion (für $\lambda = \infty$) berechnete Molekularrefraktion in Abzug gebracht.

diese bei der Betrachtung der Größe der Dipolmomente der Teilchen molekularer Größe erwartet werden. Wir sind, wie schon gezeigt wurde, zu der Annahme berechtigt, daß in hinreichend verdünnten Lösungen das Dipolmolekül monomolekular vorliegt und somit ein Dipolmoment μ_1 hat, wie es in gleicher Größe im Gaszustand gefunden wird. Für diesen Konzentrationsbereich gilt:

$$ {}_1{}^1P' = \frac{4\pi}{3} N_L \frac{\mu_1^2}{3kT} $$

Oberer Index: Zähligkeit des Dipolmoments,
Unterer Index: Zähligkeit des „Übermoleküls"

Würden diese monomolekularen Dipolmoleküle mit dem Moment μ_1 sich bis zu hohen Konzentrationen nicht beeinflussen, so müßte die auf N_L Einzeldipolmoleküle (= 1 Grammol) bezogene Orientierungspolarisation über den ganzen Konzentrationsbereich konstant sein. Tatsächlich aber bestehen zwischen diesen Dipolen elektrische Kräfte, die Anlaß geben können zu stöchiometrischen Zusammenlagerungen, zur Bildung festgebundener Assoziate. Wesentlich ist, daß durch die Bildung solcher Assoziate das Dipolmoment der frei beweglichen Teilchen entscheidend geändert wird. Wir unterscheiden dabei im folgenden zwischen polarer und unpolarer Assoziation. Betrachtet man speziell die Bildung von Doppelmolekülen, so bestehen hier zwei Extremfälle:

1. $\boxed{+-} + \boxed{+-} \rightleftharpoons \left(\begin{array}{|c|}\hline +- \\ \hline -+ \\ \hline \end{array}\right)$ $(\mu_2 = 0)$

2. $\boxed{+-} \pm \boxed{+-} \rightleftharpoons (\boxed{+-}\boxed{+-})$ $(\mu_2 = 2\mu_1)$

Die Orientierungspolarisation wird im Fall 1, wenn sich nur dipollose Komplexe bilden, gegeben durch:

$$ {}_2{}^0P' \frac{4\pi}{3} \frac{N_L}{2} \frac{O}{3kT} = O $$

Im Fall 2, bei der alleinigen Bildung von Doppelmolekülen mit dem Moment $\mu = 2\mu_1$ wäre:

$$ {}_2{}^2P' = \frac{4\pi}{3} \frac{N_L}{2} \frac{(2\mu_1)^2}{3kT} = \frac{4\pi}{3} 2N_L \frac{\mu_1^2}{3kT} = 2_1{}^1P' $$

Allgemein kann man sagen, daß die Bildung unpolarer Assoziate die Orientierungspolarisation herabsetzt, denn die Moleküle, welche diese unpolaren Assoziate aufbauen, erfahren im elektrischen Feld keine Ausrichtung mehr und können deshalb keinen

Beitrag zur Orientierungspolarisation geben. Umgekehrt bedingen polare Assoziate eine vergrößerte Orientierungspolarisation.

Mit zunehmender Konzentration der Dipolsubstanz bilden sich höhere Komplexe. Betrachtet man wieder nur die beiden Extremfälle für die Dreierkomplexbildung, so erhält man:

$$1)\ {}_3{}^0P' = \frac{4\pi}{3}\,\frac{N_L}{3}\,\frac{O}{3kT} = O$$

$$2)\ {}_3{}^3P' = \frac{4\pi}{3}\,\frac{N_L}{3}\,\frac{(3\mu_1)^2}{3kT} = \frac{4\pi}{3}\,3N_L\,\frac{\mu_1^2}{3kT} = 3_1{}^1P'$$

Schließlich ergibt sich nach dieser Betrachtungsweise für die gesamte Orientierungspolarisation der Ausdruck:

$$\overset{\text{Gelöst}}{\text{Alk}}P' = \frac{4\pi}{9kT}\,({}_1{}^1N\,\mu_1^2 + {}_2{}^2N\,\mu_2^2 + {}_3{}^3N\,\mu_3^2 + \ldots.) \qquad (I)$$

mit

$$N_L = {}_1{}^1N + 2\,({}_2{}^0N + {}_2{}^2N) + 3\,({}_2{}^0N + {}_3{}^3N \ldots$$

Diese Beziehung besagt, daß die Orientierungspolarisation abhängig ist von der Zahl der molekularen Teilchen, von der Zähligkeit der Übermoleküle und der Zähligkeit des Momentes. Sie ist im allgemeinen eine komplizierte Funktion der Konzentration und der Temperatur; denn Teilchenzahl, Zähligkeit der Übermoleküle und der Momente sind konzentrations- und temperaturabhängig.

Raumbeanspruchung.

Für die Auswertung der Dichtemessungen ist folgender Gedankengang grundlegend; Sollen aus den Dichtemessungen Rückschlüsse gezogen werden auf Größe und Gestalt der molekularen Teilchen und deren zwischenmolekulare Kraftwirkungen, so ist es erforderlich, die Änderung der molaren Raumbeanspruchung zu diskutieren, die infolge von Assoziations- und Solvatationserscheinungen gegenüber dem nach einer „idealen" Mischungsregel berechneten Molvolumen zu erwarten ist.

Betrachtet man zwei nicht mischbare Flüssigkeiten und schichtet diese übereinander, so ist, wenn man von den Grenzflächenerscheinungen absieht, die strenge Volumenadditivität gegeben.

Es gilt für das Volumen V_{M12} von 1 Grammol Mischung, wenn c_1 und c_2 die Molenbrüche und V_{M1} und V_{M2} die Molvolumen der reinen Komponenten sind:

$$V_{M12} = c_1\,V_{M1} + c_2\,V_{M2}$$

Alle Abweichungen, die beim Mischen zweier mischbarer Flüssigkeiten gegenüber dieser „idealen" Mischungsregel auftreten, sind zweifelsohne nun auf Änderungen des Grades der molekularen Verteilung und auf Packungseffekte beim Lösungsvorgang zurückzuführen und sind bestimmt durch Größe und Gestalt der molekularen Teilchen und deren zwischenmolekulare Kräfte.

4. Meßergebnisse.

Die Ergebnisse der Dichtemessungen sind in den Tabellen 4 bis 20, die Ergebnisse der D.K.-Messung in den Tabellen 24 bis 34 zusammengefaßt und teilweise in Abbildungen (Abb. 1—18) aufgetragen (s. Anhang). Es bedeuten die schon teilweise verwandten Zeichen:

c Molenbruch.

ϱ Dichte in g/cm³.

s spez. Gewicht (bezogen auf Wasser von 4° C).

ε Dielektrizitätskonstante.

$P_{12} = \frac{\varepsilon_{12}-1}{\varepsilon_{12}+2}\frac{M_{12}}{\varrho_{12}}$ Molekularpolarisation der Lösung in cm³.

$P_1 = \frac{P_{12}-c_2P_2}{c_1}$ Molekularpolarisation der Dipolkomponente.

$P_1 - R_\infty = P_1' + P''_{UR}$ Orientierungspol. + Ultrarotglied der Dipolkomponente.

R_∞ Molekularrefraktion der Dipolkomponente.

$V^{ber.}_{M12} - V^{exp.}_{M12} = A$ Änderung der Raumbeanspruchung bezogen auf ein Mol Lösung in cm³.

$\frac{A}{c_1} = A^1_M = \Delta V^1_M$ Änderung der Raumbeanspruchung bezogen auf ein Mol der Komponente 1.

5. Diskussion der Meßergebnisse.

An Hand der experimentellen Ergebnisse soll zunächst gezeigt werden, daß sich die binären Flüssigkeitsgemische entsprechend den Definitionen zwanglos ordnen lassen. Schon die grobe Betrachtung der Ergebnisse der Raumbeanspruchung von Flüssigkeitsgemischen (s. Abb. 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11, 14) läßt deutlich zwei Gruppen erkennen.

a) Bei der einen Gruppe sind die auf ein Grammol einer Kom-

ponente [35]) bezogenen Änderungen der Raumbeanspruchung V_{M_1} gegenüber den nach der „idealen" Mischungsregel berechneten Molvolumina in einfachster Weise von der Konzentration abhängig. Sie nehmen mit abnehmender Konzentration der Bezugskomponente fast linear zu (s. Abb. 9 u. 10). Beispiele hierfür sind: Hexan-Cyclohexan, Benzol-Hexan, Benzol-Cyclohexan, Cyclohexan-Hexan usw., also die dipolfreien Flüssigkeitsgemische. Nach unseren Vorstellungen über die Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte sind dies die Flüssigkeitsgemische, bei denen mit dem Auftreten spezifisch richtender Kräfte nicht gerechnet werden muß und die sich demnach am ehesten wie „molekular — molekulare Mischungen" verhalten sollten. Die in so einfacher Weise von der Konzentration abhängigen Abweichungen von der Volumenadditivität sind hier in erster Linie aus rein geometrischen Überlegungen zu verstehen. (Packungseffekt).

b) Bei der anderen Gruppe, die durch das Vorhandensein einer Dipolkomponente charakterisiert werden kann, sind die Änderungen der molaren Raumbeansruchung V_{M_2} beim Mischen zweier Flüssigkeiten stark konzentrationsabhängig und weichen erheblich vom linearen Verlauf ab, indem bei kleiner Dipolkonzentration ein steiler Anstieg der (ΔV_M, c)-Kurve erfolgt, der im deutlichsten Gegensatz zu dem flachen Verlauf der (ΔV_M, c)-Kurve bei großer Dipolkonzentration steht. Ein solches Verhalten finden wir bei den Flüssigkeitspaaren: Äthylalkohol-Hexan, Methylalkohol-Cyclohexan, Äthylakohol-Cyclohexan, Äthylalkohol-Schwefelkohlenstoff usw. (s. Abb. 3, 4, 5, 8, 14). Wie später näher ausgeführt werden soll, ist die beschriebene Konzentrationsabhängigkeit im wesentlichen auf die Änderung der Zahl der frei beweglichen Teilchen in einem Gramm-Mol Dipolsubstanz zurückzuführen. Die „übermolekularen" „Mischungen" bzw. „Lösungen" gehen mit zunehmender Verdünnung der Dipolsubstanz, wie das schon erwartet wurde, über in mehr raumbeanspruchende „molekulare" „Mischungen" oder „Lösungen".

Speziellere Aussagen etwa über den Grad der Durchmischung, über die Gestalt der „Übermoleküle" und über die Frage, ob das Flüssigkeitsgemisch als „Lösung" oder „Mischung" zu bezeichnen ist, lassen sich in eindeutiger Weise erst auf Grund der Untersuchungen der Orientierungspolarisation machen.

[35]) Im folgenden wird, wenn nicht besonders vermerkt, immer auf ein Grammol der zuerst genannten Komponente bezogen. Das ist insbesondere auch bei den Abb. zu beachten.

Konzentrationsabhängigkeit und deren Auswertung an einem Beispiel.

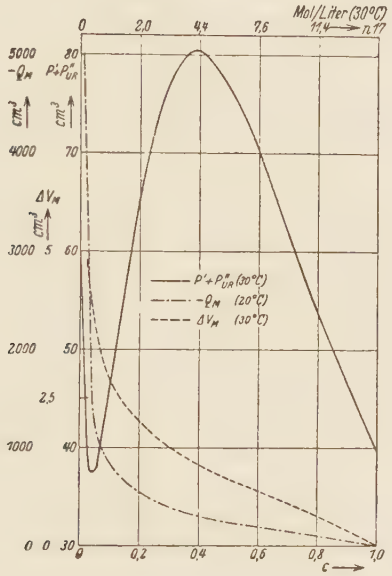


Abb. 1.

Orientierungspolarisation, Mischungswärme und Änderung der mol. Raumbeanspruchung von Äthanol in Cyclohexan.

In Abb. 1 ist unter anderem die molare Orientierungspolarisation des Äthylalkohols in Cyclohexan bei 30° C in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen. Auffallend ist die starke Konzentrationsabhängigkeit. Die Kurve durchläuft bei kleinen Alkoholkonzentrationen ein Minimum, steigt mit wachsender Konzentration zu einem Maximum an, dessen Wert höher liegt als der Wert für die unendlich verdünnte Lösung, und fällt dann monoton zu einem Wert ab, der nicht viel größer ist als der Wert am Minimum. Eine derartige Konzentrationsabhängigkeit kann nach dem bisher gesagten qualitativ durch Assozation (molekulare Entmischung) des Alkohols gedeutet werden, denn für den Abfall der Orientierungspolarisation ist sicher die überwiegende Bildung unpolarer, für den Anstieg die überwiegende Bildung polarer Assoziate maß-

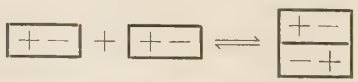
gebend. Doch es ist nicht möglich, auf Grund der allgemeinnen Betrachtungen, die zu der Gleichung (I) der Orientierungspolarisation führten, aus der experimentell ermittelten Kurve allein schon eindeutige Rückschlüsse auf die Teilchenzahl aller vorliegenden Komplexe und deren Momente zu schließen; dazu bedarf es vielmehr mindestens der Heranziehung irgendwelcher Annahmen über die Bildung der Komplexe. Wolf und Mitarbeiter[36]) erhalten auf Grund der Annahme der Gültigkeit des M. W. G. für die Bildung und den Zerfall der Komplexe im Gebiet verdünnter und mäßig konzentrierter Dipolsubstanzen folgende spezielleren Ergebnisse und Aussagen:

Bei Vorliegen von nur Einer- und Zweiermolekülen verläuft die (P', c)-Kurve monoton, unabhängig von der Zusammenlagerung der Einermoleküle, also unabhängig von der Momentzähligkeit der sich bildenden Zweierkomplexe. Je nachdem, ob das mittlere Momentquadrat $\alpha\,\mu^2 \gtreqless \mu^2$ ist, ergibt sich ein Absinken, Konstantbleiben oder Ansteigen der Kurve. Das Auftreten eines Minimums bzw. Maximums ist unter diesen Umständen nicht möglich. Bei Vorliegen von Einer-, Zweier- und Dreierkomplexen ist zwar das Auftreten eines Minimums der (P', c)-Kurve und der Anstieg zum Maximum erklärlich, nämlich dann, wenn das Moment der Dreiermoleküle $> \sqrt{3} \cdot \mu$ ist, jedoch ist aus diesen Annahmen immer noch nicht das Auftreten eines noch folgenden Maximums herzuleiten, dazu bedarf es der Annahme noch höherer, überwiegend unpolarer Komplexe.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation, wie sie etwa am Flüssigkeitspaar Äthylalkohol-Cyclohexan beobachtet wurde, ist dann wie folgt zu deuten:

Der steile Abfall der Orientierungspolarisation vom Gaswert zum Minimum wird durch die überwiegende Bildung von dipollosen Doppelmolekülen bedingt, (s. Schema I)

Schema I



Bereits vor dem Auftreten des Minimums macht sich jedoch — mit wachsender Alkoholkonzentration zunehmend — die Bildung von

[36]) K. L. Wolf und W. Herold, Z. S. f. phys. Chem. (B) 27 58, 1934, und O. Fuchs u. K. L. Wolf Hand- u. Jahrbuch der chem. Phys. Band 6, I. B, Leipzig 1935.

Dreierkomplexen mit einem Moment $\mu > \mu \sqrt{3}$ (Kettenassoziate) bemerkbar. Dadurch wird die Form des Minimums und der Anstieg zum Maximum hervorgerufen. Bei weiterer Konzentrierung des Alkohols bilden sich, begünstigt durch die größere Stoßwahrscheinlichkeit, höhere Komplexe, die ein immer kleiner werdendes Gesamtmoment, also auch der Gestalt nach eine immer größer werdende Symmetrie besitzen.

Prüfung des aus der Orientierungspolarisation gewonnenen Bildes über den molekularen Zustand des Alkohols in Cyclohexan.

Wenn diese Deutung der Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation richtig ist, so können wir auf Grund der gewonnenen Vorstellungen über den Ordnungszustand der Alkoholmoleküle Voraussagen über verschiedene makroskopische Eigenschaften der Flüssigkeitsgemische machen, die ihrerseits experimentell prüfbar sind und die somit als Beweis für oder gegen unsere Vorstellungen dienen können.

a) Raumbeanspruchung.

Die unmittelbar anschaulichste Folgerung kann bezüglich der Raumbeanspruchung von Flüssigkeitsgemischen gegeben werden. Betrachten wir das Volumen, welches ein Gramm-Mol (= 46,046 g) Äthylalkohol bei den jeweiligen Konzentrationen einnimmt, so wird dieses konzentrationsabhängig sein müssen, da der Assoziationszustand und somit die Dichte der Packung der Alkoholmoleküle [37]) konzentrationsabhängig ist. Im reinen Alkohol wird der kleinste Wert des Molvolumens erreicht werden, weil hier infolge der Assoziation zu hohen Komplexen mit großer Symmetrie dichteste Packung aller Alkoholmoleküle vorliegt. Mit abnehmender Alkoholkonzentration werden nach Ausweis der Orientierungspolarisation zunächst die höchsten Komplexe zerstört, was einer Auflockerung des Alkohols gleichkommt und sich in einer allmählichen Zunnahme des Molvolumens bemerkbar machen sollte. Mit dem Zerfall der Dreierkomplexe dürfte dann eine weitere Zunahme der Raumbeanspruchung verbunden sein. Die größte Zunahme der Raumbeanspruchung ist aber erst bei dem Zerfall der dipollosen Doppelmoleküle (Quadrupoldoppelmoleküle) zu erwarten. Während

[37]) Unter Alkoholmolekül ist hier immer das dem Gasmolekül gleiche Teilchen verstanden.

vor dem Zerfall die Einzelmoleküle des „zweizähligen Übermoleküls", durch starke Dipolkräfte eng miteinander verbunden, gepackt waren und sich nur als Ganzes bewegten, bewegen sie sich nach dem Zerfall unabhängig voneinander und beanspruchen in dem Flüssigkeitsgemisch dadurch wesentlich mehr Raum. Nimmt man hier das später angeführte Ergebnis voraus, daß die Assoziation der dipollosen Doppelmoleküle am Minimum der Orientierungspolarisationskurve bei dem System Äthylalkohol-Cyclohexan (6° C) sicher 50% nicht unterschreitet, so ist von hier aus zu fordern, daß bei der Entassoziation der Doppelmoleküle, die notwendig in dem Bereich von $c = 0{,}04$ bis zur unendlichen Verdünnung des Alkohols erfolgen muß, in diesem Bereich eine sehr viel größere Zunahme der Raumbeanspruchung vorliegen muß als bei dem allmählichen Zerfall der höheren bzw. hochmolekularen Komplexe.

Der experimentelle Befund bestätigt diese Folgerungen. In Abb. 1 ist die auf ein Mol Alkohol bezogene Änderung der Raumbeanspruchung des Systems Äthylalkohol-Cyclohexan in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen. Wäre die Raumbeanspruchung des Alkohols und des Cyclohexans konzentrationsunabhängig, so könnten keine Abweichungen von der zugrunde gelegten Mischungregel auftreten. Die starken Abweichungen von der Volumenadditivität, die experimentell gefunden wurden, können fast ganz [38]) dem Alkohol zugeschrieben werden. Wir sehen tatsächlich, daß im Gebiet vom Molenbruch $c = 1$ bis $c \approx 0{,}08$ eine ziemlich gleichmäßige und allmählich zunehmende Aufweitung des Molvolumens stattfindet und daß gerade dort, wo der Zerfall der Zweierkomplexe nach den Aussagen der Orientierungspolarisation einsetzt, ein steiler Anstieg in der Raumbeanspruchung des Flüssigkeitsgemisches erfolgt.

b) Mischungswärme.

Die auf ein Mol Alkohol bezogene Mischungswärme des Systems Äthylalkohol-Cyclohexan

$$Q_M = -D_{AA} - D_{BB} + D_{AB}$$

hängt außer von der Trennungsarbeit D_{BB} und der Wechselwirkungsenergie D_{AB}, die wir hier näherungsweise [39]) vernachlässigen können, von der Trennungsarbeit D_{AA} ab, die aufgewandt werden

[38]) Zur qualitativen ersten Auswertung setzen wir zunächst das Molvolumen des Cyclohexans als konzentrationsunabhängig an.

[39]) Hierzu s. H. Frahm, Würzburger Diss. 1937.

muß um ein Mol reinen, also stark assoziierten Alkohols überzuführen in einen Alkohol, dessen geringerer Assoziationszustand bei vorgegebener Temperatur durch die jeweilige Konzentration bestimmt wird. Es muß nun nach unserer Vorstellung über den molekularen Ordnungszustand des Alkohols gefordert werden, daß D_{AA} und somit $-Q_M$ mit abnehmender Alkoholkonzentration zunimmt, denn mit fortschreitender Verdünnung zerfallen zunächst die hochmolekularen n-zähligen Übermoleküle in ebenfalls noch hochmolekulare m-zählige Übermoleküle ($n > m$); es ist zu erwarten, daß die hierbei aufzuwendende Trennungsarbeit nur gering ist, da die sich bildenden „m-zähligen Übermoleküle" noch weitgehende elektrische Symmetrie besitzen (s. den zunächst schwachen Anstieg d. O. P. bei großen Alkoholkonzentrationen mit zunehmender Verdünnung des Alkohols). Erst in dem Konzentrationsbereich, in dem der Zerfall der Vierer- und Dreierkomplexe einsetzt, kann eine stärkere Zunahme der $-Q_M$ Werte erwartet werden. Die Bildung der dipollosen Zweiermoleküle ist bei kleinen Alkoholkonzentrationen gegenüber der Bildung von polaren Kettenassoziaten bevorzugt (s. Polarisationskurve), daraus geht hervor, daß die Bildungswärme der dipollosen Doppelmoleküle besonders groß sein muß. Bei dem Zerfall der Zweierkomplexe sollte sich demnach ein starker Anstieg der $-Q_M$-Werte bemerkbar machen, was auch unmittelbar aus der Überlegung folgt, daß zu ihrer Trennung die Überwindung der starken Dipolrichtkräfte nötig ist.

In Abb. 1 ist die auf ein Mol Alkohol bezogene Mischungswärme des Systems Äthylalkohol-Cyclohexan [40]) konzentrationsabhängig aufgezeichnet. Die negative Mischungswärme steigt ausgehend vom reinen Alkohol zunächst nur wenig an; bei der Konzentration, die dem beginnenden Zerfall der Zweierkomplexe entspricht (Minimum in der Orientierungspolarisationskurve), nimmt sie jedoch schnell mit abnehmender Alkoholkonzentration zu, was sich in der Kurve durch einen steilen Anstieg bemerkbar macht. Die Übereinstimmung zwischen der experimentell ermittelten, konzentrationsabhängigen Mischungswärme mit der geforderten zeigt, wieweit sich unsere Vorstellungen über den molekularen Zustand des Alkohols auch für energetische Betrachtungen bewähren.

---

[40]) Diese Messung ist der Würzb. Diss. 1937 von H. Frahm l. c. entnommen.

c) Dampfdruck.

Sind unsere Vorstellungen über den molekularen Zustand des Alkohols in Cyclohexan richtig, so muß dieser einen konzentrationsabhängigen Partialdruck besitzen, und zwar soll der Partialdruck des Alkohols monoton, etwa dem Verlauf der Mischungswärme bzw. der Änderung der molaren Raumbeanspruchung entsprechend, vom Wert des reinen Alkohols zu einem Wert für unendlich verdünnten „entassoziierten" Alkohol ansteigen. Denn der Dampfdruck wird bestimmt durch die Zahl und die kinetische Energie der Teilchen im Gasraum. Während die kinetische Energie der Teilchen bei vorgegebener Masse allein von der Temperatur abhängig ist, hängt die Teilchenzahl außerdem von der Verdampfungswärme ab. Diese ist, wenn der Dampf monomolekular vorliegt [41]), umso größer, je mehr und je höhere Komplexe in der Flüssigkeit vorliegen, denn dann muß neben der Arbeit, den Alkohol in die Gasphase zu bringen, noch die Arbeit geleistet werden, um die Komplexe zu zerlegen. Die molare Verdampfungswärme wird also vom Wert des reinen Alkohols monoton zu einem Wert für den entassoziierten Alkohol abnehmen, wobei zu erwarten ist, daß der wesentliche Abfall in dem Gebiet des Zerfalls der Doppelmoleküle erfolgt. Umgekehrt folgt hieraus, da die Teilchenzahl im Gasraum bei vorgegebener Temperatur mit zunehmender Verdampfungswärme abnimmt, daß der Partialdruck des Alkohols monoton vom reinen Alkohol ausgehend zunimmt und daß der wesentliche Anstieg wieder bei einer Konzentration einsetzt, die für den Beginn des Zerfalls der Doppelmoleküle charakteristisch ist (Minimum der Orienierungspolarisationskurve).

Messungen der Dampfdrucke, die im hiesigen Institut ausgeführt wurden [42]), ergaben den erwarteten konzentrationsabhängigen Verlauf [43]).

d) Viskosität.

Die Bestimmung der inneren Reibung von Flüssigkeitsgemischen ergibt für das System Äthylalkohol-Cyclohexan kleinere

---

[41]) Die geringe Assoziation des Alkohols im Dampf kann bei den geringen Dampfdrucken, die sich bei den benutzten Meßtemperaturen ergaben, vernachlässigt werden. Assoziation kleiner als 1%.

[42]) s E. Steurer, Würzburger Diss. 1937.

[43]) Der Partialdruck des Cyclohexans kann in dieser Betrachtung näherungsweise als konstant angesehen werden; s. Steurer l. c.

Durchlaufszeiten, als es der Linearität der Zähigkeitskoeffizienten entspricht, in Übereinstimmung mit der Erwartung, daß die innere Reibung der einen Komponente, nämlich des Alkohols, kleiner wird, wenn die Alkoholkomplexe zerfallen[44]). (Schmierwirkung des Cyclohexans auf den Alkohol).

e) Ultrarotspektrum.

In einer neueren Arbeit über die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der ultraroten Absorptionsbanden von Äthanol in Tetrachlorkohlenstoff konnte die Assoziation des Alkohols in der schönsten Weise nachgewiesen werden. J. Errera u. P. Mollet[45]) fanden nämlich bei mittleren und hohen Alkoholkonzentrationen eine Bande, die der Gruppe des Doppelmoleküls zuzuordnen ist.

R—O—H
| |
H—O—R

Mit zunehmender Verdünnung des Alkohols nimmt die Intensität dieser Bande ab und verschwindet ganz in dem Konzentrationsbereich, in dem nach Aussagen unserer Mischungswärmen vollständige Entassoziation des Alkohols eingetreten ist, während eine neue der O—H-Gruppe des Einzelmoleküls zuzuordnende Bande hervortritt. Die Messung der Temperaturabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses beider Banden zeigt deutlich die entassoziierende Wirkung der mit steigender Temperatur zunehmenden kinetischen Energie der stoßenden Teilchen.

Nachdem sich so an einem Beispiel unsere Vorstellungen über den molekularen Zustand des Alkohols, wie wir sie aus der Deutung der Orientierungspolarisation gewonnen haben, in jeder Weise bewährt haben, können wir die Orientierungspolarisation fortan als Grundlage für die weitere Aufklärung des Ordnungszustandes der molekularen Teilchen in Flüssigkeiten heranziehen. Die Raumbeanspruchung werden wir als unmittelbarste Folgerung und Erweiterung weiterhin betrachten. Entsprechend den 3 Bestimmungsgrößen, die neben den Konzentrationsverhältnissen den molekularen Zustand eines Flüssigkeitsgemisches betimmen, nämlich: Molekularbewegung, zwischenmolekulare Kräfte, Gestalt und Größe der molekularen Teilchen, führen wir im folgenden eine Dreiteilung des Stoffes durch: Wir behandeln den Einfluß der Temperatur (Molekularbewegung), den Einfluß der zwischenmolekularen Kräfte (Wechsel des Mischungspartners) und den Einfluß der Größe und Gestalt

---

[44]) s. H. Rößler, Würzburger Diss. 1937.
[45]) E. Errera u. P. Mollet, Nature; 138, 882, 1936.

der molekularen Teilchen (Sterischer Bau) auf die Orientierungspolarisation und die Raumbeanspruchung.

Temperatureinfluß.

Mit steigender Temperatur, also mit zunehmender kinetischer Energie der Molekularbewegung müssen Assoziations- und Solvatationserscheinungen immer mehr zurücktreten. Nach unseren Definitionen sollen sich die „Lösungen" und „Übermolekularen Mischungen" in ihrem Verhalten mit zunehmender Temperatur immer mehr dem Grenzfall der „molekularen Mischung" annähern.

a) Orientierungspolarisation.

Nach der Debyeschen Theorie der Orientierungspolarisation wird durch die mit steigender Temperatur zunehmende kinetische Energie der Molekularbewegung die Orientierung der Dipolmoleküle im elektrischen Feld in erhöhtem Maße gestört. Die hierdurch bedingte Temperaturabhängigkeit der Orientierungspolarisation geht in dem Faktor 1/kT in die Debyesche Beziehung ein.

Bei der Ableitung der Debyeschen Beziehung für die Orientierungspolarisation werden das Dipolmoment μ und die Polarisierbarkeit α, in welche die Elektronenverschiebungspolarisation und das Ultrarotglied der Atomverschiebungspolarisation eingehen, als Molekülkonstanten betrachtet. Es ist jedoch zu erwarten, auch wenn man von Elektronenübergängen, die bekanntlich erst bei relativ hohen Temperaturen erfolgen, absieht, daß sowohl μ wie auch α temperaturabhängige Größen sind, sobald mit der Anregung von Rotations- und Oszillationsstufen gerechnet werden muß. Ebenso ist eine Abhängigkeit des Dipolmoments und der Atomverschiebungspolarisation vom Mischungspartner zu erwarten, denn auch die zwischenmolekularen Kräfte sollten sich hier in der Größe von μ und α bemerkbar machen. Die quantitative Bestimmung des Ultrarotgliedes, seiner Temperaturabhängigkeit und seiner Abhängigkeit vom Mischungspartner aus Messungen des Brechungsexponenten im Ultraroten ist experimentell nur schwer möglich. Doch sollte durch Untersuchungen des Ramaneffekts, nämlich aus der Verschiebung der Ramanlinien mit der Temperatur und den zwischenmolekularen Kräften, unter Umständen eine quantitative Bestimmung des Ultrarotgliedes möglich sein, und von hier aus könnten dann Rückschlüsse auf die Temperaturabhängigkeit von μ und α gezogen werden. Wegen der Bedeutung dieser Fragen im Zusammenhang mit dem in neuester Zeit aufs lebhafteste erörterten Einfluß des Lösungsmittels auf das Dipolmoment [46]), sind diese Messungen in un-

[46]) H. Müller: Phys. Z. 34. (1933) 659.
N. V. Sidgwick: Trans. Faraday Soc. 30 (1934) 746.
J. Weigle: Helv. phys. Acta 6 (1933) 68.
Sudgen: Nature 133, 415, (1934).
A. Jagielski u. J. Weokowski: Cracovia 1935, Beitrag zur Kenntnis der dielektrischen Polarisation konzentrierter Lösungen.
Le Févre: Journal of the Chemical Society April 1936.
G. Martin: Phys. Z. S. 37, 665 1936.
Müller u. Mortier: Phys. Z. S. 36, 371, 1935.
H. Müller, Phys. Z. 25, 1937.

serem Laboratorium in Angriff genommen. Solange diese Messungen noch ausstehen und der Einfluß der Änderung des Ultrarotgliedes mit Temperatur und Mischungspartner noch nicht abgeschätzt werden kann, ist eine exakte Bestimmung der Abhängigkeit des Dipolmoments vom Lösungsmittel und von der Temperatur nicht möglich. Aus unseren Messungen kann, wenn das Ultrarotglied konstant gesetzt wird, bei den gewählten Temperaturen und Mischungspartnern, soweit eine Extrapolation auf $c = o$ ohne Zuhilfenahme des Dampfwertes möglich ist, keine wesentliche Abhängigkeit des Moments vom Lösungsmittel festgestellt werden, so daß für unsere Betrachtungen über die Änderungen der Orientierungspolarisation in Folge von Assoziation der Dipolmoleküle das Dipolmoment der Einzelmoleküle als konstant betrachtet werden kann.

Entscheidender als der Einfluß der Temperatur auf die Ausrichtung der Dipolteilchen im elektrischen Feld und der damit bei gleichbleibender Temperaturerhöhung verbundenen konstanten Erniedrigung der Orientierungspolarisation, ist der Einfluß der Temperatur auf die molekulare Durchmischung, auf die Bildung bzw. den Zerfall von Komplexen und der hierdurch bedingten Temperaturabhängigkeit der Orientierungspolarisation. Da die Komplexbildung allgemein bei erhöhter Temperatur herabgesetzt wird, ist zu erwarten, daß die Orientierungspolarisationskurven mit zunehmender Temperatur flacher verlaufen, gemäß der Vorstellung, daß der Zustand der „vollständigen Durchmischung" angestrebt wird. Es sollte weiter grundsätzlich möglich sein, aus der mit wachsender Temperatur steigenden Verflachung der (P', c)-Kurve energetische Aussagen über die Bindefestigkeit der verschiedenen Komplexe zu machen. Thermodynamisch ergibt sich folgendes Bild: Da die Bildung der Assoziate in exothermer Reaktion verläuft und im Gebiet verdünnter und mäßig konzentrierter Dipolsubsanz nach unseren Annahmen dem Massenwirkungsgesetz gehorcht, wird nach dem Prinzip vom kleinsten Zwang durch Temperaturerhöhung das Gleichgewicht zu Gunsten des Komplexzerfalls verschoben. Da dieses sowohl für die Zweier als auch für die Dreier und höheren Komplexe gilt, muß das Minimum erhöht, das Maximum erniedrigt werden, also insgesamt eine Verflachung der Orientierungspolarisationskurve eintreten. Experimentell finden wir die Bestätigung; die Orientierungspolarisationskurven sind bei höheren Temperaturen verflacht. (s. Abb. 2) Minimum und Maximum sind etwas zu höheren Alkoholkonzentrationen verschoben, was verständlich ist, da das Gleichgewicht durch die Temperaturerhöhung zu Gunsten des Komplexzerfalls verschoben ist und somit die Konzentrationen, bei denen ein Maximum an Quadrupolmolekülen bzw. polaren Dreiermolekülen vorhanden ist, bei erhöhter Temperatur erst bei höheren Konzentrationen auftreten können.

Auf Grund der Annahme der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bekamen wir ein erstes Bild über den molekularen Aufbau der Flüssigkeiten. Dieses konnte durch die Übereinstimmung der verchiedensten Folgerungen mit den Experimenten bestätigt werden. Die wichtigsten Aussagen dieses Bildes gaben uns Aufschluß über die Zähligkeit der Komplexe (Einer-, Zweier-, Dreiermoleküle) und über die Form der molekularen Teilchen (Quadrupolmoleküle, Kettenassoziate). Wollen wir weitere Aussagen etwa über Assoziationsgrad oder Assoziationsfestigkeit machen, so müssen wir neue einschränkende Annahmen machen. Dies soll für den Abfall der Orientierungspolarisation bei hoher Verdünnung der Dipolkomponente versucht werden. Wie wir sahen, ist dieser Abfall durch die überwiegende Bildung von Quadrupolmolekülen bedingt. Wir machen jetzt die Annahme, daß der Abfall gegen das Minimum durch die alleinige Bildung solcher Quadrupolmoleküle erfolge [47]). Diese Annahme gestattet uns, Aussagen über den Assoziationsgrad und über die Assoziationsfestigkeit der dipollosen Doppelmoleküle zu machen. Der Assoziationsgrad ergibt sich unmittelbar aus der Steilheit des Abfalls der Orientierungspolarisationskurve. Die Assoziationsfetigkeit kann ermittelt werden, wenn man die Wärmetönung unter Benutzung der Reaktionsisochore berechnet.

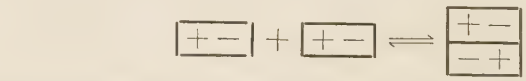
Nehmen wir an, daß die Wärmetönung in dem Temperaturbereich von 6—30° C konstant gesetzt werden kann, so gilt nämlich in diesem Bereich

$$\frac{\ln K_2 - \ln K_1}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{R\,T_1\,T_2}$$

worin K die Gleichgewichtskonstanten u. Q. die Reaktionswärme bedeuten.

Die Berechnung soll am Beispiel des Systems Äthylalkohol-Cyclohexan durchgeführt werden.

Wir betrachten die Reaktion:



Dabei ist zu beachten, daß die Einermoleküle des Alkohols solva-

[47]) Wie weit und von welcher Konzentration ab die Bildung der Dreiermoleküle schon eine Rolle spielt, kann leider nicht abgeschätzt werden, da die Form des Minimums experimentell nicht mehr genau genug festgelegt werden konnte und die rechnerische Ermittlung etwa aus dem Verlauf der Orientierungspolarisationskurve bei höheren Konzentrationen nicht eindeutig ist.

tisiert sind[48]). In die Berechnung des Assoziationsgrades nach $\alpha = 1 - \frac{P'_{Fl,\ Minimum}}{P'_{Gas}}$ [49]) gehen sowohl Assoziations- als auch Solvatationserscheinungen ein. (Das Gleichgewicht wird mit durch die Solvatation der Einermoleküle des Alkohols bestimmt[50]). Durch Einsetzen der $P'_{Fl\ Minimum}$-Werte und P'_{Gas}-Werte erhalten wir die Assoziationsgrade α. Die Gleichgewichtskonstanten berechnen sich nach $K = \frac{n_{11}^2}{n_{20}}$ mit $n = n_{11} + 2\,n_{2}{}^{0}$[51]). Da das Minimum etwa bei $n \sim 0{,}5$ liegt, ergibt sich unter Einsetzen der Zahlenwerte von

$$P'_{Fl\ Minimum} \quad \text{und} \quad P'_{Gas}$$

$$K_{6^0} = 0.53 \ ; \ K_{30^0} = 1.1$$

und unter Anwendung der Reaktionsisochore die Wärmemenge $Q = 5{,}_3$ kcal pro Grammol Alkohol. Wollen wir die Wärmemenge pro Mol Bindung angeben, so müssen wir mit dem doppelten Wert rechnen, also: $10{,}_6$ kcal pro Mol Bindung. Da aus Mischungswärmen die Solvatationswärme des Alkohols in Cyclohexan zu $2^1/_2$ kcal pro Mol OH-Gruppen gefunden wird, erhalten wir also für die Bildungsenergie der Doppelmoleküle den beträchtlichen Wert von $15^1/_2$ kcal pro Mol Bindung, in guter Übereinstimmung mit der aus Mischungswärmen ermittelten Wärmetönung[52]) von 12—16 kcal.

b) Raumbeanspruchung.

In die Raumbeanspruchung eines dipol-dipollosen Flüssigkeitsgemisches geht der Assoziationszustand der Dipolkompontente und die Solvatation durch den Mischungspartner (dipollose Komponente) ein. Bedingt die molekulare Durchmischung (Entassoziation) der Dipolkomponente mit der dipollosen Komponente eine Aufweitung des Volumens, so bedingt die Solvatation des Dipols durch den Mischungspartner (Bildung einer Solvathülle um den Dipol) eine Kontraktion des Volumens. Beide Effekte überlagern sich und bestimmen das experimentell ermittelbare Molvolumen des Flüssigkeitsgemisches.

---

[48]) Die Solvatation der Doppelmoleküle ist zu vernachlässigen.

[49]) s. Hand- u. Jahrbuch d. Chem. Phys. Bd. 6 I S. 423.

[50]) Der Einfluß der Solvatation auf das Gleichgewicht wird der wesentliche Gegenstand des nächsten Abschnittes sein. (Einfluß des Mischungspartners).

[51]) n_{11} Konzentration d. Einermoleküle.
n_{20} Konzentration d. Quadrupolmoleküle in Mol/lit.

[52]) s. Wolf-Frahm-Harms, Z. S. f. ph. Chem. (B) 1937 (im Erscheinen).

Bei Erhöhung der Temperatur wird im allgemeinen infolge der erhöhten kinetischen Energie der Molekularbewegung eine Aufweitung des Molvolumens des Flüssigkeitsgemisches erfolgen. Jedoch wird, wenn man die Dipolkomponente allein betrachtet, die konz. abhängige, auf Entassoziation beruhende Aufweitung des Molvolumens bei höherer Temperatur nicht mehr so groß sein können als bei niedrigeren Temperaturen, da bei erhöhten Temperaturen die reine Dipolkomponente, auf die bei der zu Grunde gelegten Mischungsregel bezogen wird, schon weiter entassoziiert war; d. h. die positiven Abweichungen von der Mischungsregel, die einer Volumenaufweitung gegenüber dem nach der Mischungsregel berechneten Molvolumen entsprechen, müssen mit zunehmender Temperatur, wenn lediglich die Dipolkomponente in den Kreis der Betrachtung gezogen wird, abnehmen. Im Grenzfall, der physikalisch im flüssigen Zustand nicht realisiert werden kann, ist bei höchsten Temperaturen bereits der reine Alkohol vollkommen entassoziiert („Molekulare Mischung") und es können dann infolge von Entassoziation keine Abweichungen mehr auftreten. Entgegengesetzt wie die Entassoziation der Dipolkomponente wirkt sich die Abnahme der Solvatation mit steigender Temperatur aus. Bedingt die Solvation der Dipole durch die dipollosen Komponente eine Raumersparnis, also eine Herabsetzung der positiven Abweichungen von der Mischungsregel, so muß mit der Abnahme der Solvatation mit steigender Temperatur eine Zurückdrängung der Raumersparnis, also eine Volumenvermehrung verbunden sein, die sich durch eine Zunahme der positiven Abweichungen bemerkbar machen sollte. Es ist zu erwarten, da die Solvatationsenergien (2 bis 4 kcal) [53]) geringer sind als die Assoziationsenergien (10 kcal) [53]), daß die Abnahme der Solvation mit zunehmender Temperatur schneller erfolgt als die Entassoziation [54]), und somit die positiven Abweichungen von der Mischungsregel mit zunehmender Temperatur ansteigen!

Wir finden bei den untersuchten dipol-dipollosen Flüssigkeitsgemischen ohne Ausnahme die genannte Temperaturabhängigkeit. Immer sind die positiven Abweichungen von der Mischungsregel bei der höheren Temperatur größer, also immer überwiegt in dem gemessenen Temperaturbereich die durch die Solvatation be-

[53]) pro Grammol Alkohol.

[54]) Das gilt nur für Temperaturen, bei denen die kinetische Energie der Wärmebewegung noch klein ist gegen die Solvatationsenergie. In anderen Temperaturbereichen können die Verhältnisse sich umkehren.

dingte Zurückdrängung der Raumersparnis. Beispiele hierfür sind die Systeme: Äthylalkohol-Cyclohexan, Äthylalkohol-Hexan, Äthylalkohol-Schwefelkohlenstoff, Äthylalkohol - Tetrachlorkohlenstoff, Äthylalkohol-Benzol, Äthylalkohol-Dioxan, Methylalkohol-Benzol, Methylalkohol-Schwefelkohlenstoff usw. (s. z. B. Abb. 5 u. 14).

Besonders eingehend wurde von uns die Temperaturabhängigkeit der Raumbeanspruchung und der Orientierungspolarisation am Flüssigkeitspaar Methanol-Cyclohexan untersucht. Der Grund hierfür war der, daß wir das Auftreten einer Mischungslücke an einem Beispiel verfolgen wollten. Wir wählten das Paar Methylalkohol-Cyclohexan, weil sowohl die Mischungslücke wie auch die kritische Lösungstemperatur bei leicht zugänglichen Temperaturen liegen (kritische Lösungstemperatur 45,6° C) und dieses Paar am besten in den Rahmen unserer Untersuchungen paßte. Besonders interessant schien uns die Frage zu sein, ob die Teilchen kolloidaler Größe, die sich durch eine starke Opaleszenz der Mischung in der Nähe der Mischungslücke bemerkbar machten, hochsymmetrisch (unpolar) oder infolge der Bildung von Kettenassoziaten stark polar wären. Errera [55]) fand bei der Essigsäure, Piekara [56]) bei der Palmitin-, Stearin-, Oleinsäure und bei den Mischungen Hexan-Palmitinsäure, daß kurz vor dem Erstarren dieser Flüssigkeiten bzw. Flüssigkeitsgemische die Dielektrizitätskonstante stark ansteigt und dann erst der Abfall der Dielektrizitätskonsante auf den Wert des festen Körpers bzw. Gels, wie er nach der Debyeschen Dipoltheorie zu erwarten ist, erfolgt (Einfrieren der Dipole). Die Erklärung für dieses anomale Verhalten wird gegeben, indem man annimmt, daß kurz vor dem Erstarrungspunkt „kolloidale Assoziation“ [57]) auftritt und die Assoziationskomplexe ein großes Dipolmoment besitzen, sodaß durch deren Orientierung die Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten verständlich wird [58]).

---

[55]) J. Errera, Trans. of the Faraday Soc. 24, 162, 1928.

[56]) B. Piekara, Phys. Z. S. 37, 624, 1936.

[57]) M. Volmer, Z. S. phys. Chem. 125, 151, 1927.
J. Moos, Diss. Berlin 1931.

[58]) Es sei hier vermerkt, daß bei der Ausrichtung der molekularen Teilchen im elektrischen Feld beim Übergang zu polaren Teilchen kolloidaler Größe genau dieselben Probleme auftreten, wie sie zum Beispiel bei der Ausrichtung von kolloidalen Teilchen in einer laminaren Strömung bereits aufgezeichnet sind. In der Theorie der Strömungsdoppelbrechung wird die Frage nach der Ausrichtung der Teilchen im Strömungsfeld eingehend behandelt; während für molekular einheitliche Substanzen sich hier die Theorie von Raman und Krishnan (Phil. Mag. 5, 769, 1928, Material s. Vorländer und Walter Z. S. f. phys. Chem. 118 (1925) bestens bewährt hat — sie entspricht etwa der Debyeschen Theorie der Orientierung der Dipole im elektrischen Feld — mußte für kolloidale Lösungen die

Die Ergebnisse der Messungen, die in den Abb. 6, 7, 8 zusammengefaßt sind und die in demselben Sinne auch aus Mischungswärmen gewonnen werden, zeigen, daß für das Flüssigkeitspaar Methanol-Cyclohexan solche Besonderheiten der Teilchen, die sich in einem anomalen Verhalten der D. K., der Dichten und der Mischungswärmen bemerkbar machen solten, an dieser Mischungslücke nicht auftreten; man hat sich hier vielmehr das Auftreten der Mischungslücke so vorzustellen, daß mit abnehmender Temperatur die allmähliche Entmischung zunimmt (Bildung größerer Übermoleküle) und daß bei einem bestimmten Grad der Entmischung im Gebiet „kolloidaler Assoziation" die Wirkung der Schwerkraft größer wird als die Wirkung der Temperaturbewegung. Die Trennung der Flüsigkeitsgemische in zwei Phasen erfolgt umso leichter, je größer bei vorgegebener Schwerkraft der Dichteunterschied der Flüssigkeitskomponenten ist.

Eine andere Temperaturabhängigkeit als die dipol-dipollosen Flüssigkeitspaare zeigen die dipollosen-dipollosen Flüssigkeitsgemische wie Benzol-Hexan, Hexan-Cyclohexan, Benzol-Cyclohexan, Schwefelkohlenstoff-Tetrachlorkohlenstoff usw. Hier nehmen die ebenfalls positiven Abweichungen von der Mischungsregel mit zunehmender Temperatur ab. (s. Abb. 9). Der verhältnismäßig kleine Temperaturgang (s. Abb. 9 im Vergleich zu den Abb. 5, 8, 14) legt abermals den Schluß nahe, daß die Abweichungen, die an diesen Systemen gefunden wurden, im wesentlichen durch einen Packungseffekt erklärt werden müssen, was bei den molekular-molekularen Mischungen zu erwarten war.

Theorie wesentlich erweitert werden (s. Boeder, Z. f. Phys. 75, 238, (1932), indem die Größe und nicht nur die Anisotropie der Gestalt der Moleküle berücksichtigt werden mußte (Einführung einer Diffusionskonstanten, als Maß für die Wirksamkeit der Brown'schen Molekularbewegung). Der grundsätzliche Gedankengang dabei war der, daß die Ausrichtung der Moleküle (Ausrichtungsmechanismus s. Boeder l. c.) in der laminaren Strömung durch die Brown'sche Molekularbewegung gestört wird und daß die Brown'sche Molekularbewegung am wirksamsten sein wird bei kleinen Molekülen. Infolge der verschiedenen Wirksamkeit der Brown'schen Molekularbewegung wird die Verteilung der Moleküle im Raum also bei größeren Molekülen eine andere sein und zwar im Sinne einer besseren Ausrichtung liegen, als bei kleineren Molekülen. Signer und Groß (Z. f. phys. Chem. (A) 161 1932 1 und 427) konnten diese Überlegungen an Hand eines breiten experimentellen Materials bestätigen. Dieselben Überlegungen, die hier gelten, sollten aber auch anwendbar sein auf die Orientierung der polaren Teilchen kolloidaler Größe im elektrischen Feld. Es sollte auch hier eine bessere Ausrichtung der kolloidalen Teilchen und damit ein Anstieg in der Orientierungspolarisation erfolgen. Eine Erweiterung der Debyeschen Theorie im Sinne von Boeder wäre hier erforderlich.

Einfluß des Mischungspartners: (Einfluß der zwischenmolekularen Kräfte).

a) Orientierungspolarisation.

Der Einfluß der zwischenmolekularen Kräfte auf den molekularen Ordnungszustand der Dipolkomponente eines dipol-dipollosen Flüssigkeitsgemisches kann am einfachsten dadurch gezeigt werden, daß man die Orientierungspolarisation ein und derselben Dipolkomponente in den verschiedensten dipollosen Komponenten untersucht. Je nach den Kraftwirkungen zwischen der Dipol- und der dipollosen Komponente, wir bezeichneten die diesbezügliche Kraft mit K_{AB}, wird der molekulare Ordnungszustand der Dipolkomponente unter sonst gleichen Bedingungen (Temperatur, Konzentration) geändert, was wieder in dem Verlauf der Orientierungspolarisationskurve zum Ausdruck kommen muß. Stärkere Wechselwirkung K_{AB} bewirkt offenbar eine zunehmende Auflockerung der aneinander „gelösten" Dipolmoleküle (Übermoleküle). Die verminderte Bindefestigkeit bedingt im Verein mit der konstant gebliebenen kinetischen Energie der Molekularbewegung energetisch eine bessere molekulare Durchmischung des Äthylalkohols. Hinzu kommt, daß der Zerfall der „Übermoleküle" oft mit einer Zunahme der polaren Teilchen verbunden ist, die sich unter Energiegewinn solvatisieren und damit ihrerseits gegen den rückläufigen Vorgang teilweise geschützt sind. Dadurch wird abermals das Gleichgewicht weiter zu Gunsten des Komplexzerfalls verschoben und eine weitere bessere molekulare Durchmischung angestrebt. Die Orientierungspolarisationskurven sollten demnach (ganz entsprechend einer Temperaturerhöhung) mit zunehmenden Kräften K_{AB} kleinere Abweichungen von dem Wert zeigen, wie er im Gaszustand für den reinen Alkohol gefunden wird. Die Untersuchungen wurden an den Dipolsubstanzen Methyl- und Äthylalkohol durchgeführt. Als dipollose Komponenten wurden, um den Einfluß der zwischenmolekularen Kräfte auf den Ordnungszustand der Dipolkomponente deutlich hervortreten zu lassen, Substanzen gewählt, die bei der geforderten Ladungsymmetrie dennoch möglichst unterschiedlich in der Art ihrer Symmetrie sind. Wir verwandten Cyclohexan, Hexan, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Dioxan. Die (P', c)-Kurven der Alkohole in diesen dipollosen Komponenten zeigen, wenn die Orientierungspolarisation wieder in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen wird, in der ange-

gebenen Reihenfolge der dipollosen Substanzen eine zunehmende Verflachung (siehe Abb. 12 und 13 [59]). Daraus ist zu folgern — dieses gilt in besonderem Maße für kleine Alkoholkonzentrationen —, daß die Durchmischung des Alkohols mit der dipollosen Komponente in der angegebenen Reihenfolge zunimmt, was nur, da die sonstigen Bedingungen konstant gehalten wurden, erklärt werden kann durch die Zunahme der zwischenmolekularen Kraftwirkungen K_{AB} in dieser Reihenfolge. Auf Grund unserer Vorstellungen über die zwischenmolekularen Kräfte ergibt sich hieraus folgendes Bild: Cyclohexan und Hexan zeigen zwar im elektrischen Kondensatorfeld eine verhältnismäßig große Polarisierbarkeit, dennoch werden gerade diese beiden Substanzen — dies ist aus der geringen Wechselwirkung mit dem Alkohol zu schließen — durch die OH-Gruppe des Alkohols am wenigsten von den untersuchten dipollosen Substanzen polarisiert. Der Grund liegt darin, daß das Molekularfeld der OH-Gruppe, das schnell mit der Entfernung abnimmt, sich nicht über das ganze dipollose Molekül erstreckt, sondern nur noch Molekülteile wirksam erfassen kann. Da bei den Substanzen Hexan und Cyclohexan keine besonders empfindlichen Bezirke in Bezug auf die Polarisierbarkeit bestehen (etwa Doppelbindungen), tritt nur eine verhältnismäßig schwache Polarisation des Hexans und des Cyclohexans durch die OH-Gruppe des Alkohols ein, die infolgedessen auch nur eine geringe Kraftwirkung zwischen dem Alkohol und dem Hexan bzw. Cyclohexan bedingt. Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff besitzen starke Partialmomente, die in unmittelbare Wechselwirkung mit der OH-Gruppe des Alkohols treten können (Richteffekt). Hinzu kommen die Induktionskräfte, die besonders beim Schwefelkohlenstoff infolge der Anisotropie seiner Polarisierbarkeit eine Rolle spielen können, so daß es verständlich ist, daß die Wechselwirkungsenergien zwischen diesen Substanzen und den Alkoholen gegenüber den Wechselwirkungsenergien der Alkohole mit Hexan bzw. Cyclohexan groß sind. Benzol ist mit seiner ebenen Struktur und seinen locker gebundenen Elektronen [60]) stark anisotrop polarisierbar. Die große Wechselwirkung, die experimentell zwischen dem Alkohol und Benzol gefunden wird (Solvatationsenergien — 4 kcal/Mol) [61]), ist durch die

[59]) Auf das besondere Verhalten der Mischungen mit Tetrachlorkohlenstoff wird noch eingegangen.

[60]) siehe hierzu O. Schmidt, Ztschr. f. Elektrochem. 43, 238 (1937) „Freie" und „Nichtfreie", „Locker" und „Festgebundene" Valenzelektronen des Kohlenst. in org. Substanz.

[61]) s. H. Frahm, l. c.

starke Annäherung der empfindlichen Polarisationsbezirke an die freiliegende OH-Gruppe des Alkohols zu deuten. Besonders große Wechselwirkungen sind von vornherein bei dem System Äthylalkohol-Dioxan zu erwarten, denn im Dioxan, das zwar das Gesamtmoment Null hat, liegen starke Partialmomente vor, deren Größe etwa dem Äthermoment ($\mu = 1{,}3 \cdot 10^{-18}$) entsprechen und deren innermolekulare Absättigung verhältnismäßig gering ist. Die nur noch kleinen Abweichungen der Orientierungspolarisation vom Gaswert beim System Äthylalkohol-Dioxan zeigen, wie weit diese Erwartung zutrifft.

Die Verflachung der Kurven geschieht aber nicht, wie aus der Abb. 12 besonders ersichtlich wird, etwa durch Erhöhung des Minimums und Erniedrigung des Maximums zu gleichen Anteilen, sondern das Minimum verschwindet oft schon bald ganz. Offenbar wird hier schon bei kleinen Alkoholkonzentrationen die Bildung von Doppelmolekülen mit einem größeren Moment als μ_1 bevorzugt. Die Erklärung hierfür kann wie folgt gegeben werden[62]): Die Bildung dipolloser Doppelmoleküle wird, solange die Solv. nur schwach ist, im allgemeinen bevorzugt sein, da bei einer solchen Zusammenlagerung — das läßt sich leicht modellmäßig durch den Kraftlinienverlauf zweier Magnete veranschaulichen und auch leicht rechnerisch erfassen — mehr Energie gewonnen wird als bei der Zusammenlagerung zu polaren Kettenmolekülen. Jedoch ist, wenn wir die Wechselwirkung der gebildeten „Übermoleküle" mit der dipollosen Komponente betrachten, unter Umständen die bevorzugte Bildung von polaren Kettenmolekülen möglich. Während nämlich die Quadrupolmoleküle infolge ihrer symmetrischen Ladungsverteilung nur noch geringe Wechselwirkung mit der dipollosen Komponente zeigen können, werden die polaren Kettenassoziate je nach der Polarisierbarkeit der dipollosen Komponenten mehr oder weniger stark mit dieser in Wechselwirkung treten. Falls starke Wechselwirkungen zwischen den polaren Kettenmolekülen und den dipollosen Molekülen auftreten, werden erhebliche Solvatationsenergien bei der Bildung der polaren Kettenmolekülle frei, die unter Umständen so groß sein können, daß sie summiert mit der Bildungsenergie der polaren Kettenassoziate die Bildungsenergie plus Solvatationsenergie der Quadrupolmoleküle übertreffen. Tritt dieses ein, so ist die Bildung der polaren Doppelmoleküle energetisch bevorzugt, die Orientierungspolarisationskurve

---

[62]) s. auch Chr. Hennings. l. c.

muß dann von kleinen Alkoholkonzentrationen ausgehend gleich ansteigen. Dieses Verhalten finden wir beim Flüssigkeitspaar Äthylalkohol-Benzol und in noch stärkerem Maße beim Paar Äthylalkohol-Dioxan. Aber auch bei den anderen Systemen ist die zunehmende Verflachung der Minima z. T. auf die Erscheinung der vorzugsweisen Bildung von polaren Kettenmolekülen mit zunehmenden Solvatationsenergien zurückzuführen und nicht nur auf die Herabsetzung der Assoziation im allgemeinen.

Ein besonderes Verhalten unter den besprochenen Mischungen zeigen die Mischungen mit CCl_4. Zwar verläuft hier die Orientierungspolarisationskurve von Äthanol flacher als in Hexan und Cyclohexan, was auf eine stärkere Wechselwirkung der Mischungspartner untereinander schließen läßt; auffallend jedoch ist die hohe Lage des Maximums der Orientierungspolarisationskurve (s. Abb. 12) und in der Abb. 15 das besondere Verhalten [63]) der Mischungen mit CCl_4 bezüglich ihrer Raumbeanspruchung, indem nämlich bei hohen Alkoholkonzentrationen die größten Volumenkontraktionen von den untersuchten Mischungen (außer Wasser-Alkohol) auftreten. Für das andersartige Verhalten der Mischungen mit CCl_4 können zwei Einflüsse maßgebend sein: Erstens besteht die Möglichkeit der Bildung eines festen Assoziates (Molekülverbindung) infolge der auf Richtkräften beruhenden Wechselwirkung zwischen der OH-Gruppe des Alkoholmoleküls und den einzelnen Partialmomenten des Tetrachlorkohlenstoffs [64]). Zweitens kann ein durch die Gestalt des CCl_4-Moleküls bedingter Packungseffekt, also ein rein sterischer Grund, das besondere Verhalten der Mischungen mit CCl_4 bestimmen. Eine Entscheidung, welcher dieser beiden Einflüsse bestimmend ist, kann auf Grund der bisherigen Untersuchungen nicht gegeben werden, da auch — das sei hier besonders betont — Packungseffekte mit einer Änderung des Energieinhaltes der Flüssigkeitsgemische, also mit einer Wärmetönung, verbunden sind. Wenn die Deutungen über den Einfluß der zwischenmolekularen Kraftwirkungen auf den Ordnungszustand der Alkohole in verdünnten und mäßig konzentrierten Alkoholkonzentrationen richtig sind, so kann von hier aus eine Folgerung auf den Verlauf der Orientierungspolarisationskurve in Abhängigkeit von

[63]) Ähnliche Besonderheiten im Verhalten des CCl_4 wurden schon bei den frühesten Momentmessungen festgestellt, s. hierzu K. L. Wolf. Z. S. phys. Chem. (B) 2 39, 1928.

[64]) Für dieses Verhalten sprechen vor allen Dingen die Ergebnisse der Mischungswärmen, s. hierzu K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms Z. S. phys. Chem. (B) 1937 (im Erscheinen).

der dipollosen Komponente bei hohen Alkoholkonzentrationen gezogen werden. Wir haben gesehen, daß vom Maximum der Orientierungspolarisationskurve beginnend mit zunehmender Alkoholkonzentration ein monotoner Abfall der Orientierungspolarisation zum Wert des reinen Alkohols einsetzt, was durch die Bildung unpolarer „Übermoleküle" gedeutet werden mußte. Sind diese Übermoleküle weitgehend „abgesättigt" — und das kann infolge ihrer hohen Symmetrie erwartet werden — so können sie nur noch geringe Wechselwirkungen mit der dipollosen Komponente zeigen (Disp.), und insbesondere müssen die spezifischen Wechselwirkungen, die im verdünnten Alkoholkonzentrationsgebiet durch die Induktions- und Richtkräfte gegeben waren, immer mehr zurücktreten, was sich in den Orientierungspolarisationskurven dadurch bemerkbar machen sollte, daß die Unterschiede in den Kurven mit zunehmender Alkoholkonzentration immer mehr verschwinden müßten. Wie weit diese Folgerung sich bestätigt, geht deutlich aus der Abb. 12 hervor. Man sieht, daß die Orientierungspolarisation des Alkohols in den verschiedenen dipollosen Komponenten von einer Konzentration $n > 15$ (n in Mol/lit) praktisch denselben Wert hat, während gerade bei verdünnten Alkoholkonzentrationen erhebliche Abweichungen autreten. Daß die „Übermoleküle" tatsächlich weitgehend „abgesättigt" sind, kann aus der Temperaturabhängigkeit der Orientierungspolarisation des Systems Äthylalkohol-Cyclohexan (s. Abb. 2) entnommen werden. Betrachtet man vom Maximum der Orientierungspolarisationskurve beginnend den Abfall zum Wert des reinen Alkohols, so werden die Unterschiede der Polarisationswerte mit zunehmender Alkoholkonzentration größer. Diese Unterschiede geben uns ein qualitatives Maß für die Bildungs- bzw. Zerfallenergie der n-zähligen „Übermoleküle" in m-zählige „Übermoleküle". Die mit wachsender Alkoholkonzentration stetig zunehmende Größe läßt den Schluß zu, daß zur Trennung der hochmolekularen „Übermoleküle", wie sie im reinen Alkohol vorliegen, zunächst nur wenig Energie nötig ist und daß zwischen den hochmolekularen „Übermolekülen" nur geringe Kraftwirkungen bestehen. Zu dem gleichen Ergebnis führen die Messungen der Mischungswärmen[65]). Im Gebiet hoher Alkoholkonzentrationen treten nämlich bei den Mischungen Äthylalkohol-Hexan bzw. Cyclohexan nur ganz geringe Mischungswärmen auf ($< {}^1/_2$ kcal/Mol Alkohol). Wir glauben aus diesem Grunde berech-

[65]) s. H. Frahm, l. c.

tigt zu sein, den reinen Alkohol mehr als „Übermolekulare Mischung“ [66]) mit weit abgesättigten Übermolekülen denn als „übermolekulare Lösung“ auffassen zu können. Eine weitere Stütze für diese Anschauung kann aus der Raumbeanspruchung von Flüssigkeitsgemischen wie Äthylalkohol mit dipolfreien Mischungspartnern gegeben werden. Wenn nämlich der reine Alkohol tatsächlich aus abgesättigten „Übermolekülen“ besteht, so muß der Alkohol, wenn er mit wenig dipolfreier Flüssigkeit gemischt wird, sich wie eine dipollose Substanz verhalten. Beziehen wir also die Abweichung auf ein Grammol der dipolfreien Flüssigkeit und betrachten den Konzentrationsbereich, in welchem der Alkohol im Überschuß vorhanden ist, so müssen wir hier eine weitgehende Ähnlichkeit mit den konzentrationsabhängigen Abweichungen finden, die bei den dipollosen-dipollosen Flüssigkeitsgemischen auftreten. Das Paar Cyclohexan-Äthanol (Abb. 11, ΔV_M auf ein Mol Cyclohexan bezogen) bestätigt diese Erwartung. Durch die Tatsache, daß der reine Alkohol als „übermolekulare Mischung“ aufzufassen ist, wird die Frage nach der Konstanten des inneren Feldes, deren weitgehende Konstanz über den ganzen Konzentrationsbereich experimentell festgestellt wurde [67]), in ein neues Licht gerückt. Wie schon ausgeführt wurde, ist der Faktor unter der Annahme vollständig ungeordneter, quasiisotroper Medien berechnet worden, gerade im Fall assoziierter Flüssigkeiten war theoretisch mit einer starken Abweichung zu rechnen. Es entsteht in diesem Zusammenhang jetzt aber die Frage, ob nicht durch die Bildung von weitgehend „abgesättigten„ hochmolekularen „Übermolekülen“ die Konstanz des Faktors $\frac{4\pi}{3}$ über weite Konzentrationsbereiche gefordert werden muß [68]).

---

[66]) Der gleiche Schluß muß aus Absorptionsmessungen s. K. L. Wolf u. O. Straßer Z. S. phys. Chem. (B) 21, 389, 1933 gezogen werden. Die Absorption des in viel Alkohol gelösten Benzols ist kaum zu unterscheiden von der Absorption des Benzols in Hexan!

[67]) s. H. Poltz. Diss. Kiel 1936.

[68]) Hiermit ist die Frage nach der Gültigkeit der Debyeschen Theorie der O. P. im Gebiet hoher Alkoholkonzentrationen eng verknüpft. Während bei den quasikristallinen Flüssigkeiten — nach unseren Definitionen also bei den „Lösungen“ — die Anwendung der Theorie wegen der kraftmäßigen Verknüpfung aller Moleküle untereinander nicht mehr ohne weiteres statthaft ist (Rotationsbehinderung) — s. Debye, Phys. Zeitschr. März 1937 u. Martin, Phys. Z. 1936 (Hochfrequenzverluste und molekulare Eigenschaften polarer Lösungen) — ist die Theorie der Orientierungspolarisation auf übermolekulare „Mischungen“, bei denen eine solche kraftmäßige Verknüpfung zwischen den „Übermolekülen“ untereinander nicht besteht oder nur unbedeutend ist, wahrscheinlich noch anwendbar. Die Frage der Rotationsbehinderung wurde bisher immer nur in dem

b) Raumbeanspruchung.

Während die Orientierungspolarisation nur die Dipolkomponente des dipol-dipollosen Flüssigkeitspaares erfaßt und hier auch wieder nur diejenigen Moleküle bzw. Übermoleküle, die ein endliches Moment haben, und somit nur Aussagen über den Ordnungszustand der Dipolkomponente und dessen Abhängigkeit von Temperatur, Konzentration und Mischungspartner (dipollose Komponente) zu liefern vermag, gibt uns die Messung der Raumbeanspruchung die Möglichkeit, mit Hilfe der (qualitativen) Kenntnis des Ordnungszustandes der Dipolkomponente, Rückschlüsse auch auf den Ordnungszustand der dipollosen Komponente in Flüssigkeitspaaren zu ziehen. Wir wählen für die weiteren Untersuchungen neben Methylalkohol den Äthylalkohol als die eine Komponente der hier zu besprechenden Flüssigkeitsgemische. Bezüglich der Wahl der anderen Komponente kann gegenüber der Messung der Orientierungspolarisation eine Erweiterung vorgenommen werden, da die Beschränkung auf dipol-dipollose Flüssigkeitsgemische, die durch die Anwendung der Debyeschen Theorie auf die Orientierungspolarisation notwendig wurde, hier ohne weiteres fortfallen kann. In den Abb. 3, 4, 5, 14, 15 sind für diejenigen Flüssigkeitsgemische, die als eine Komponente den Äthylalkohol enthalten, die Ergebnisse der Dichtemessungen zusammengefaßt. Und zwar sind in Abb. 7, 15 die Abweichungen der experimentell ermittelten Molvolumen ($V_{M12} = \frac{M_{12}}{\varrho_{12}}$) von den Molvolumen, welche der Mischungsregel berechnet wurden ($V_{M12} = c_1 V_{M1} + c_2 V_{M2}$), konzentrationsabhängig aufgetragen. In den Abb. 3, 4, 5, 14 sind hingegen die Abweichungen von der Mischungsregel auf ein Mol Äthylalkohol bzw. in der Abbildung 11 auf ein Mol von dessen Mischungspartner bezogen[69]). Als Mischungspartner wurden gewählt: Cyclohexan, Hexan, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Dioxan, Methanol und Wasser[70]). Während

Sinne behandelt, daß die Rotation der Einzelmoleküle betrachtet wurde. (Einführung von Kopplungsfaktoren). Eine allgemeine Behandlung erfordert indessen, daß gleichzeitig die Frage gestellt wird, was sich eigentlich im elektrischen Feld als frei bewegliches „molekulares Teilchen verhält" (Molekül oder Übermoleküle). Zur Beantwortung dieser allgemeinen Frage wird man neben dielektrischen Messungen zweckmäßiger- und vielleicht auch notwendigerweise energetische und ähnliche Untersuchungen,wie wir sie bereits begonnen haben, mit heranziehen müssen.

[69]) Das sind die Abweichungen, die bei einer solchen Menge der Mischung auftreten, daß bei vorgegebener Konzentration in dem Flüssigkeitsgemisch immer gerade ein Grammol Alkohol bzw. ein Mol des Mischungspartners enthalten ist.

[70]) Die Dichten der Mischungen von den Alkoholen mit Wasser wurden dem Tabellenwerk Landolt-Börnstein entnommen.

Methanol-Äthanol nahezu keine Abweichungen von der Mischungsregel aufweisen, zeigen die anderen Substanzenpaare erhebliche Abweichungen. Die Entassoziation des Alkohols, die mit abnehmender Alkoholkonzentration schließlich zur „vollständigen molekularen Durchmischung" führt, bedingt in jedem Fall eine zunehmende Aufweitung des Molvolumens des Alkohols — der qualitative Verlauf des konzentrationsabhängigen Molvolumens des Alkohols wurde bereits in der Abb. 1 gezeigt und besprochen — und sollte sich in einer über den ganzen Konzentrationsbereich positiven Abweichung von der Mischungsregel d. h. einer Volumenaufweitung bemerkbar machen. Am ausgeprägtesten zeigt sich dieses Verhalten bei dem System Äthylalkohol-Cyclohexan. Nach Aussagen der Orientierungspolarisation und der Mischungswärmen sollte hier von den genannten Substanzpaaren die geringste gegenseitige Wechselwirkung stattfinden. Aus der größten positiven Abweichung von der Mischungsregel, die an diesem System gemessen wurde, ist genau derselbe Schluß zu ziehen, da offenbar die Raumersparnis infolge einer Solvatation hier am geringsten ist. Die Solvatationserscheinungen gehen in die Raumbeanspruchung eines Flüssigkeitsgemisches ganz entscheidend ein, was aus den weiteren Kurven der Abb. 15 entnommen werden kann. Während die Systeme Äthylalkohol-Hexan bzw. Schwefelkohlenstoff noch Volumenaufweitung über den ganzen Konzentrationsbereich zeigen, die aber gegenüber dem System Äthylalkohol-Cyclohexan erheblich abnimmt, zeigen die Systeme mit Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Dioxan schon bei hohen Alkoholkonzentrationen Volumenkontraktion. Dieses ist offenbar, da der Alkohol in jeder dipollosen Komponente mit zunehmender Verdünnung entassoziiert und immer eine Volumenaufweitung bedingt, nur durch eine dichtere Packung der dipollosen Komponente gegenüber ihrer Packung im reinen Zustand zu verstehen und läßt unmittelbar die Bildung der Solvathüllen erkennen, die infolge ihrer Kraftwirkungen mit dem Dipol eine größere Dichte als die reine Substanz besitzen. Im Gebiet hoher Alkoholkonzentrationen ist die durch Solvatation bedingte Raumersparnis größer als die durch die hier noch nicht sehr wirkungsvolle Entassoziation des Alkohols bedingte Volumenvermehrung. Erst im Gebiet mittlerer Alkoholkonzentrationen heben sich die beiden Effekte gegenseitig auf, die Flüssigkeitspaare folgen — aber nicht auf Grund etwa eines „idealen" Verhaltens bei einer bestimmten Konzentration — exakt der Mischungsregel. Bei weiterer Verdünnung des Alkohols über-

wiegt dann die durch den Zerfall von Dreier- bzw. Zweier-Molekülen bedingte Aufweitung gegenüber der Raumersparnis der Solvathülle.

Aus der Größe der Abweichungen und deren Veränderungen mit der dipollosen Komponente unter sonst gleichen Bedingungen lassen sich Aussagen über den Solvatationszustand der dipollosen Komponente machen. Im Bereich kleiner Alkoholkonzentrationen nehmen die positiven Abweichungen von der Mischungsregel in folgender Reihenfolge der dipollosen Komponente ab: Cyclohexan, Hexan, CS_2, CCl_4, C_6H_6, Dioxan [71]). Dieser Abnahme der positiven Abweichungen entspricht zweifelsohne eine zunehmende Bildung von Solvathüllen um die OH-Gruppe des Alkohols und läßt auf zunehmende Wechselwirkung der Substanzpaare schließen. Die genannte Reihenfolge ist aber genau dieselbe, wie wir sie schon auf Grund der Deutung der Orientierungspolarisation im Hinblick auf dieselben Eigenschaften aufstellen mußten. Es ist somit gelungen, die schon vermuteten Eigenschaften der dipollosen Komponenten zu bestätigen und der Deutung der Orientierungspolarisation dadurch eine weitere Stütze zu geben.

Sterischer Bau: (Einfluß der Größe und der Gestalt der Teilchen).

Das Molvolumen einer Flüssigkeit wird, da eine Flüssigkeit als eine dichte Zusammenlagerung von Molekülen bzw. „Übermolekülen" aufzufassen ist, in erster Linie durch die Größe und durch die Gestalt der molekularen bzw. „übermolekularen" Teilchen bestimmt. Während der Einfluß der Temperatur und der zwischen-

---

[71]) W. Herz u. E. Lorentz (Z. S. f. phys. Chem. (A) 140, 406, 1929) finden für das System Äthylalkohol-Dioxan über den ganzen Konzentrationsbereich eine Volumenaufweitung! Dabei fällt allerdings ein Punkt — in ihren Messungen mit einem Fragezeichen versehen — heraus, der eine Volumenkontraktion bedeuten würde. Die Ursache für diese offensichtliche Diskrepanz ihrer und unserer Messungen liegt, wie wir durch Nachprüfung der Meßdaten fanden, darin, daß ihr Alkohol Verunreinigungen enthalten haben muß. Während die Dichten des Dioxans in den Fehlergrenzen mit den unsrigen übereinstimmen, weichen die Dichten der Alkohole von einander ab, ($\varrho^{30^0} = 0.7832$; $\varrho^{30^0} = 0.7808$).

Da ihre Dichte größer ist als die von uns in Übereinstimmung mit der vom Bureau of Standards gemessenen Dichte, vermuten wir, daß der zu ihren Untersuchungen benutzte Alkohol nicht wasserfrei war. Der Zusatz aber gerade dieser Komponente bedingt große Fehler, wie aus den Abweichungen des Systems Äthylalkohol-Wasser von der Mischungsregel (s. Abb. 15) unmittelbar zu erkennen ist. Die gefundene Volumenaufweitung über den ganzen Konzentrationsbereich kann dann aber nur im Zusammenhang mit dem Ordnungszustand ternärer Systeme behandelt werden. Untersuchungen über die Raumbeanspruchung solcher Systeme stehen heute unseres Wissens noch aus und werden z. T. in unserem Laboratorium begonnen.

molekularen Kräfte nur verhältnismäßig geringe Abweichungen in der Raumbeanspruchung einer Flüssigkeit hervorruft — bekannt ist die schwere Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten durch erhöhten Druck — wird durch die Größe und die Gestalt der Moleküle die Größenordnung der Raumbeanspruchung vorgegeben. Das tatsächlich ein einfacher Zusammenhang zwischen dem Molvolumen einer Flüssigkeit und der Größe und Gestalt der sie bildenden molekularen Teilchen besteht, geht aus der Tabelle 35 und den oben angegebenen Molekülarten (s. Tabelle 3) hervor.

Tabelle 35.

Molvolumen bei 6° C.

Substanz	Molvolumen
Wasser	18.032 (15°C)
Methylalkohol	39.823
Äthylalkohol	57.463
Schwefelkohlenstoff	59.284
Aceton	71.939
Dioxan	86.141
Benzol	87.341
Tetrachlorkohlenstoff	94 906
Cyclohexan	106.254
Hexan	126.016

Das Wassermolekül hat im Dampfzustand die kleinsten Ausmaße von den untersuchten Substanzen, es kann näherungsweise durch eine Kugel mit dem Radius 1 Å dargestellt werden; entsprechend finden wir für das Molvolumen des Wassers den kleinsten Wert. Vergrößern wir die Dimensionen der molekularen Teilchen beträchtlich in einer Richtung (angenäherte Stabsymmetrie), indem wir zu den Molekülen Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff übergehen (Längsachse 3,1; 4,6; 5,2 Å), so steigen in dieser Reihenfolge auch die Molvolumen an. Findet eine weitere Vergrößerung in der Querdimension des Moleküls statt (angenäherte Flächensymmetrie), so wie sie etwa beim Aceton und ausgeprägter beim Dioxan und Benzol vorliegt, so tritt abermals eine Zunahme des Molvolumens ein. Die weitgehende Ähnlichkeit in bezug auf Größe und Struktur des Benzols und des Dioxans[72]) kommt hier in den

[72]) Beim Dioxan wäre ebenso wie beim Cyclohexan Treppen- und Wannenform denkbar. Doch sowohl das Dipolmoment wie auch das Molvolumen sprechen für eine ebene Struktur. Eine Verbiegung der Valenzwinkel im Sinne eines symmetrischen Ausgleiches ist denn auch hier, entsprechend der verhältnismäßig großen Polarisierbarkeit der Sauerstoffatome, viel eher zu erwarten.

nicht sehr von einander abweichenden Molvolumen sichtbar zum Ausdruck. Tetrachlorkohlenstoff ist kugelsymmetrisch und nimmt infolge seiner verhältnismäßig großen Dimensionen in den drei Raumrichtungen (Durchmesser der Kugel 5,2 Å) gegenüber den bisher besprochenen Substanzen das größte Molvolumen ein. Cyclohexan und Hexan haben keine so wohl definierte Gestalt wie die eben besprochenen Moleküle (Wannen- und Treppenform bzw. Zickzack- oder Spiralform als Extremfälle), sie können sich gegenüber den Molekülen mit angenäherter Kugel-, Stab- oder Flächensymmetrie nicht so gut packen, sodaß das große Molvolumen in einer mehr sperrigen Flüssigkeit erklärlich wird.

Die Größe und die Gestalt der molekularen Teilchen hat nicht nur auf das Molvolumen einen entscheidenden Einfluß, sondern auch auf die konzentrationsabhängige Orientierungspolarisation. Die Art der Zusammenlagerung, die Bildung polarer oder unpolarer „Übermoleküle" wird wesentlich durch die Gestalt der freien Dipolmoleküle mitbedingt und bestimmt den Verlauf der Orientierungspolarisationskurve. Der Einfluß der Kettenverlängerung bzw. -verzweigung innerhab der homologen Alkohole auf die Orientierungspolarisation konnte in einer früheren Arbeit [73]) gezeigt und gedeutet werden. Während jedoch bei den bisher untersuchten Alkoholen: Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol, i-Propanol, t-Butanol der gleiche Kurventypus gefunden wurde, — charakteristisch ist das Auftreten eines Maximums —, zeigt sich beim Übergang zu den Ketonen [74]) und den meisten anderen Dipolsubstanzen [75]) ein vollkommen veränderter Kurventyp, indem von kleinen Dipolkonzentrationen ausgehend ein monotoner Abfall der Orientierungspolarisation mit wachsender Konzentration der Dipolkomponente einsetzt (s. Abb. 16). O. Fuchs und K. L. Wolf [76]) haben bereits am Beispiel der Ketone früher darauf hingewiesen, daß der monotone Abfall über den ganzen Konzentrationsbereich nicht durch die alleinige Bildung von unpolaren Doppelmolekülen erklärt werden darf und daß die auf Grund dieser Annahme berechneten „Assoziationsgrade" nur ganz grob den tatsächlichen Erscheinungen gerecht werden können [77]). Es ist vielmehr anzunehmen, daß

---

[73]) Chr. Hennings l. c.
[74]) K. L. Wolf, Z. S. f. phys. Chem. (B) 2, 39, 1928.
[75]) J. W. Williams u. E. F. Ogg Am. chem. Soc. 50 (1928).
A. Piekara, Bull. Acad. Polon. Sc. et Lettr. A. 1933, 305.
[76]) Fuchs, Wolf; Hand- u. Jahrb. d. chem. Phys. Bd. 6, I B 423.
[77]) Pestemer u. Fruhwirth, Mh. Chem. 70 (1937) 2, kommen auf Grund neuerer Untersuchungen der Orientierungspolarisation und der Ultraviolettabsorption

so ausgeprägte Assoziationserscheinungen — darunter soll die Zusammenlagerung der freien Moleküle zu stöchiometrisch wohl definierten „Übermolekülen" verstanden werden —, wie sie bei den Alkoholen zweifelsohne vorliegen, bei den Ketonen aus sterischen Gründen, — die Dipolgruppe liegt nicht so frei wie bei den Alkoholen — nicht vorhanden sind. Der Abfall der Orientierungspolarisationskurve würde sich dann durch die zunehmende Zusammenlagerung der Acetonmoleküle zu nicht mehr scharf definierten und verhältnismäßig ungesättigten Komplexen mit nur allmählich zunehmender elektrischer Symmetrie ergeben [78]). Um unsere Vorstellungen über den Ordnungszustand des Acetons in Hexan bzw. Benzol zu prüfen, haben wir von diesen Systemen die Mischungswärmen [79]) und die Raumbeanspruchung in Abhängigkeit von der Konzentration gemessen. Es war zu erwarten, daß das Fehlen von stöchiometrisch wohl definierten „Übermolekülen" sich auch in diesen Messungen äußern müßte. In der Figur 17 sind die Ergebnisse der Dichtemessungen an den Systemen Benzol-Hexan, Äthylalkohol-Hexan, Aceton-Hexan (jeweils auf ein Grammol der erst genannten Komponente bezogen) zum Vergleich gegenüber gestellt. Die geringen und mit zunehmender Benzolkonzentration fast linear anwachsenden Volumenaufweitungen des Systems Benzol-Hexan konnten durch den überwiegenden Einfluß des Packungseffektes, der sich immer ergibt, wenn wir zwei nicht gleiche Substanzen verschiedener Gestalt miteinander mischen, gedeutet werden. Spezifische Kräfte, die eine Änderung der Teilchenzahl hervorrufen und sich stark in den Abweichungen von der Mischungsregel bemerkbar machen (so z. B. das System Äthylalkohol-Hexan in dem Bereich $c = 0{,}08$ bis zur unendlichen Verdünnung), sind hier offenbar nicht vorhanden. Aus der Tatsache, daß die Abweichungen des Systems Alkohol-Hexan bei hohen und mittleren Alkoholkonzentrationen kleiner sind als beim System Benzol-Hexan konnten wir im Verein mit den Ergebnissen der Mischungs-

an dem System Aceton-Benzol zu demselben Ergebnis. Sie zeigen, daß die Gleichgewichtskonstanten, die sich unter der Grenzannahme ausschließlicher Assoziation zu Quadrupol-Zweiermolekülen berechnen, nicht konstant sind, sondern mit zunehmender Konzentration des Acetons stark ansteigen.

[78]) Wie weit bei der Bildung solcher ungesättigter Übermoleküle der Abfall der Orientierungspolarisation überhaupt noch durch die Bildung „unpolarer" Komplexe gedeutet werden darf, kann besonders im Gebiet hoher Acetonkonzentrationen nicht abgeschätzt werden, da hier die Gültigkeit der Debyeschen Theorie äußerst fragwürdig wird und Rotationsbehinderungen infolge der kraftmäßigen Verknüpfung aller Moleküle untereinander sicher eine entscheidende Rolle spielen.

[79]) Über Mischungswärmen s. H. Frahm l. c.

wärmen schließen, daß der Alkohol sich in diesem Bereich wie eine „übermolekulare Mischung" verhält. Ein durchaus unterschiedliches Verhalten von den beiden genannten Substanzpaaren zeigt nun das System Aceton-Hexan. Sowohl die Mischungswärmen als auch die Abweichungen der Raumbeanspruchung von der Volumenadditivität zeigen hier bei großen Acetonkonzentrationen um etwa 100% größere Werte als bei dem System Benzol-Hexan bzw. Äthylalkohol-Hexan. Die Volumenabweichungen und die Mischungswärmen steigen mit abnehmender Acetonkonzentration ziemlich gleichmäßig an und zeigen n i c h t den für die Alkohole charakteristischen Anstieg bei kleiner Dipolkonzentration. Anhaltspunkte für das Bestehen wohldefinierter „Übermoleküle", insbesondere Doppelmoleküle bestehen nicht, vielmehr zeigen auch diese Ergebnisse, daß mit der Bildung „ungesättigter" Komplexe gerechnet werden muß.

Schlußbemerkungen:

Die Kenntnis des Ordnungszustandes der Moleküle in Flüssigkeiten ist eine notwendige Voraussetzung für das molekularphysikalische Verständnis der chemischen Reaktionen in Flüssigkeiten. Durch elektrische, volumetrische und energetische Messungen haben wir an einer Reihe von Flüssigkeitsgemischen den Ordnungszustand der Moleküle eingehend untersuchen können. Wir haben dabei weitgehende Aufschlüsse über reaktionsbestimmende Faktoren — Z a h l, F o r m, B i n d e f e s t i g k e i t, R e a k t i o n s b e r e i t s c h a f t [sterische Hinderung bzw. Abschirmung durch Bildung „unpolarer" Assoziate, Herabsetzung der Reaktionsbereitschaft durch Bildung einer Solvathülle (Schutzhülle) um den Dipol]- erhalten, die eine erste Grundlage für ein Verständnis der chemischen Reaktion in einer Flüssigkeit geben können. Wie fruchtbar sich schon heute die Anwendung dieser Ergebnisse auf einfachste Reaktionen auswirkt und damit unmittelbar praktische Bedeutung gewinnt, kann H. G. Trieschmann[80]) am Beispiel der Untersuchungen von „Löslichkeiten in binären Flüssigkeitsgemischen" zeigen, die ganz auf dieser Erkenntnis des Ordnungszustandes der Moleküle in binären Flüssigkeitsgemischen aufbauen. Eine Erweiterung unserer Kenntnisse über den Ordnungszustand der Moleküle in Flüssigkeiten ist im Hinblick auf die Bedeutung der chemischen

[80]) s. H. G. Trieschmann Habilitationsschrift, Würzburg 1937 (im Erscheinen).

Reaktionen sowohl in die Breite (Anhäufung von Material) als auch in die Tiefe (Anwendung anderer geeigneter Untersuchungsmethoden) erforderlich. Beide Wege sind in unserem Laboratorium bereits eingeschlagen. Bezüglich der Anwendung anderer Untersuchungsmethoden sind neben den Messungen der Verdünnungswärmen (und Sublimationswärmen) vor allen Dingen die Methoden wichtig, die geeignet sind, über offen gebliebene Fragen Aufschluß zu geben. Hier seien genannt die Untersuchungen der Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten, von der wir am ehesten eine experimentelle Entscheidung und Abgrenzung des Gültigkeitsbereiches der Debyeschen Theorie der Polarisation erwarten und die überdies einen Weg darstellt, die verschiedenen Arten der polaren Übermoleküle einzeln zu erfassen. Weiter die Untersuchungen am Ramaneffekt mit dem Ziel nicht nur auf ganz anderem Weg Assoziationen nachzuweisen, sondern auch, wie schon erwähnt, um eine quantitative Berechnung des Ultrarotgliedes der Atomverschiebungspolarisation zu versuchen. Absorptionsmessungen und magnetische Messungen werden weiter das Bild des Ordnungszutandes der Moleküle in Flüssigkeiten vervollständigen können. Mit Hilfe der genannten Untersuchungsmethoden ist neben einem weiteren Ausbau an dipolfreien und dipol-dipollosen Flüssigkeitsgemischen (Untersuchung höherer und mehrwertiger Alkohole mit dipollosen Mischungspartnern) und der Einbeziehung des Wassers (etwa am System Wasser-Dioxan) vor allen Dingen an die nähere Untersuchung derjenigen Systeme gedacht, die sich wie „Lösungen" verhalten, für die also die kraftmäßige Verknüpfung aller Moleküle der Flüssigkeit untereinander charakteristisch ist. Von hieraus wird eine umfassende Darstellung aller Flüssigkeitsgemische möglich sein, da dann die Voraussetzungen für die Einbeziehung polar-polarer Flüssigkeitsgemische gegeben sind. Eine erschöpfende Erklärung des in Abb. 18 aufgezeichneten Verhaltens der Mischungen von Alkohol mit Wasser bezüglich ihrer Raumbeanspruchung kann erst im Anschluß an diese Untersuchungen gegeben werden. Die starke Kontraktion dieser Gemische, sowie das Auftreten positiver Mischungswärmen deuten auf das unterschiedliche Verhalten gegenüber den bisher untersuchten Flüssigkeitsgemischen hin und zeigen unmittelbar die stärkere Wechselwirkung der beiden Komponenten untereinander. Wir werden uns schließlich nicht auf die Untersuchung des Ordnungszustandes der Moleküle in ionenfreien Flüssigkeitsgemischen beschränken, sondern werden, in unserem Vorgehen folgerichtig, die ionenhaltigen Flüssigkeits-

gemische erst im Anschluß an die dipol-dipol Flüssigkeitsgemische behandeln.

Vorliegende Arbeit wurde 1935 im Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Kiel begonnen und in der hiesigen phys.-chem. Abteilung des chem. Instituts fortgesetzt und abgeschlossen.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, gestatte ich mir für sein außerordentlich großes Interesse, das er mir stets entgegengebracht hat, herzlich zu danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft spreche ich meinen Dank für die Überlassung der Dipolapparatur und die Bewilligung von Chemikalien aus.

Würzburg, den 18. Mai 1937.

Tabelle 4.

Äthylalkohol — Cyclohexan.

	$C_{Äthyl}$	ϱ_{12}	A	$A_M^{Äthyl}$	$A_M^{Cyclo.}$	ϱ_{12}	A	$A_M^{Äthyl}$	$A_M^{Cyclo.}$
		6°				30°			
1	0.02907	0.79080	0.091_6	3.151	0.094	0.76805	0.133_7	4.599	0.138
2	0.06328	0.79046	0.159_5	2.521	0.170	0.76765	0.218_7	3.456	0.234
3	0.08389	0.79032	0.191_6	2.284	0.209	0.76749	0.258_1	3.077	0.282
4	0.17505	0.78985	0.310_5	1.774	0.376	0.76701	0.397_2	2.269	0.482
5	0.22722	0.78975	0.355_7	1.566	0.460	0.76689	0.454_4	2.000	0.588
6	0.36031	0.78972	0.443_0	1.229	0.693	0.76708	0.537_3	1.491	0.840
7	0.43665	0.78988	0.473_6	1.085	0.841	0.76736	0.566_8	1.298	1.006
8	0.48551	0.79003	0.489_1	1.007	0.951	0.76764	0.577_0	1.188	1.122
9	0.56526	0.79047	0.496_6	0.878	1.142	0.76830	0.573_0	1.014	1.318
10	0.63822	0.79109	0.486_4	0.762	1.345	0.76917	0.549_7	0.861	1.519
11	0.74134	0.79250	0.434_0	0.586	1.678	0.77094	0.479_8	0.647	1.855
12	0.85865	0.79524	0.304_0	0.354	2.151	0.77417	0.325_3	0.379	2.301
14	0.94909	0.79868	0.131_0	0.138	2.573	0.77792	0.140_5	0.148	2.760
13	0.91803	0.79735	0.196_4	0.214	2.396	0.77646	0.212_7	0.232	2.595
15	0.97901	0.80015	0.058_4	0.060	2.782	0.77951	0.062_6	0.064	2.982
16	0.98606	0.80052	0.040_3	0.041	2.891	0.77992	0.042_4	0.043	3.042
17	0.99305	0.80093	0.019_7	0.020	2.835	0.78036	0.020_3	0.020	2.921
	$\varrho_{Äthyl} = 0.80133$		$v_M^{Äthyl} = 57.4620$			$\varrho_{Äthyl} = 0.78078$			
	$\varrho_{Cyclo.} = 0.79133$		$v_M^{Cyclo.} = 106.2717$			$\varrho_{Cyclo.} = 0.76881$			
						$v_M^{Äthyl} = 58.9744$			
						$v_M^{Cyclo.} = 109.3846$			

Tabelle 5.

Äthylalkohol — Hexan.

	$C_{C_2H_5OH}$	ϱ_{12}	A	$A_M^{C_2H_5OH}$	$A_M^{C_6H_{14}}$	ϱ_{12}	A	$A_M^{C_2H_5OH}$	$A_M^{C_6H_{14}}$
		6°				30°			
1	0.00497	0.68723	0.018_3	3.682	0.018	0.66538	0.029_4	5.916	0.030
2	0.01174	0.68747	0.039_7	3.381	0.040	0.66556	0.064_1	5.460	0.065
3	0.02019	0.68779	0.063_1	3.125	0.064	0.66579	0.106_7	5.285	0.109
4	0.04864	0.68906	0.111_1	2.284	0.117	0.66704	0.162_4	3.339	0.171
5	0.07955	0.69054	0.153_7	1.932	0.167	0.66839	0.232_7	2.925	0.253
6	0.13914	0.69365	0.217_6	1.564	0.253	0.67142	0.315_8	2.270	0.367
7	0.20389	0.69745	0.260_1	1.276	0.327	0.67516	0.371_4	1.822	0.467
8	0.24511	0.70006	0.281_9	1.150	0.373	0.67778	0.393_1	1.604	0.521
9	0.50064	0.72049	0.324_9	0.649	0.651	0.69840	0.416_6	0.832	0.834
10	0.80753	0.75981	0.226_4	0.280	1.176	0.73855	0.251_2	0.311	1.305
11	0.96618	0.79250	0.054_7	0.057	1.617	0.77182	0.057_0	0.059	1.685
	$\varrho^{C_2H_5OH} = 0.80133$		$v_M^{C_2H_5OH} = 57.4620$			$\varrho^{C_2H_5OH} = 0.78078$			
	$\varrho^{C_6H_{14}} = 0.68707$		$v_M^{C_6H_{14}} = 125.3278$			$\varrho^{C_6H_{14}} = 0.66527$			
						$v_M^{C_2H_5OH} = 58.9744$			
						$v_M^{C_6H_{14}} = 129.4347$			

Tabelle 6.

Äthanol — Benzol.

	$C_{C_2H_5OH}$	ϱ_{12}	A	$A_M^{C_2H_5OH}$	$A_M^{C_6H_6}$	ϱ_{12}	A	$A_M^{C_2H_5OH}$	$A_M^{C_6H_6}$
		6^0				30^0			
1	0.00601	0.89312	0.009_8	1.631	0.010	0.86751	0.015_0	2.503	0.015
2	0.00834	0.89296	0.012_4	1.487	0.013	0.86734	0.018_8	2.250	0.019
3	0.01225	0.89266	0.018_4	1.502	0.019	0.86704	0.026_5	2.160	0.027
4	0.01896	0.89217	0.026_3	1.387	0.027	0.86658	0.034_2	1.804	0.035
5	0.04485	0.89040	0.041_5	0.925	0.043	0.86481	0.059_8	1.333	0.063
6	0.10096	0.88674	0.048_3	0.478	0.054	0.86120	0.082_3	0.815	0.092
7	0.16437	0.88243	0.055_4	0.337	0.066	0.85701	0.101_3	0.616	0.121
8	0.24595	0.87683	0.042_3	0.172	0.056	0.85168	0.091_6	0.372	0.122
9	0.36910	0.86766	0.025_7	0.070	0.041	0.84303	0.072_8	0.197	0.115
10	0.49066	0.85781	-0.000_7	−0.001	−0.001	0.83381	0.037_5	0.076	0.074
11	0.64268	0.84397	-0.030_9	−0.048	−0.086	0.82083	-0.003_1	−0.005	−0.009
12	0.74111	0.83397	-0.050_3	−0.068	−0.194	0.81145	-0.029_7	−0.040	−0.115
13	0.88689	0.81691	-0.044_7	−0.050	−0.395	0.79544	-0.036_3	−0.041	−0.321
14	0.96137	0.80696	-0.023_2	−0.024	−0.601	0.78606	-0.018_8	−0.020	−0.487
15	0.97032	0.80567	-0.017_4	−0.018	−0.586	0.78486	-0.014_8	−0.015	−0.499
16	0.98319	0.80384	-0.012_5	−0.013	−0.744	0.78313	-0.010_0	−0.010	−0.595

$\varrho^{C_2H_5OH} = 0.80133$ $\quad v_M^{C_2H_5OH} = 57.4620$

$\varrho^{C_6H_6} = 0.89359$ $\quad v_M^{C_6H_6} = 87.3398$

$\varrho^{C_2H_5OH} = 0.78078$

$\varrho^{C_6H_6} = 0.86800$

$v_M^{C_2H_5OH} = 58.9744$

$v_M^{C_6H_6} = 89.9148$

Tabelle 7.

Äthylalkohol — Tetrachlorkohlenstoff.

	$C_{C_2H_5OH}$	ϱ_{12}	A	$A_M^{C_2H_5OH}$	$A_M^{CCl_4}$	ϱ_{12}	A	$A_M^{C_2H_5OH}$	$A_M^{CCl_4}$
		6^0				30^0			
1	0.01857	1.61137	0.018_5	0.996	0.019	1.56487	0.040_7	2.192	0.042
2	0.03437	1.60325	0.025_0	0.727	0.026	1.55685	0.058_6	1.705	0.061
3	0.05593	1.59215	0.025_4	0.454	0.027	1.54598	0.068_5	1.225	0.073
4	0.08372	1.57749	0.029_7	0.355	0.032	1.53171	0.079_9	0.954	0.087
5	0.16681	1.53202	0.019_1	0.115	0.023	1.48748	0.088_1	0.528	0.106
6	0.26423	1.47467	-0.005_6	−0.021	−0.008	1.43196	0.069_2	0.262	0.094
7	0.35382	1.41761	-0.045_4	−0.128	−0.070	1.37681	0.028_0	0.079	0.043
8	0.43031	1.36503	-0.074_5	−0.173	−0.131	1.32604	-0.006_1	−0.014	−0.011
9	0.59429	1.23762	-0.113_9	−0.190	−0.279	1.20300	-0.060_0	−0.101	−0.148
10	0.77394	1.07006	-0.124_6	−0.161	−0.551	1.04099	-0.089_7	−0.116	−0.397
11	0.95848	0.85659	-0.038_8	−0.041	−0.935	0.83435	-0.031_3	−0.033	−0.754

$\varrho^{C_2H_5OH} = 0.80130$ $\quad v_M^{C_2H_5OH} = 57.464_1$

$\varrho^{CCl_4} = 1.62097$ $\quad v_M^{CCl_4} = 94.906_1$

$\varrho^{C_2H_5OH} = 0.78077$

$\varrho^{CCl_4} = 1.57449$

$v_M^{C_2H_5OH} = 58.975_1$

$v_M^{CCl_4} = 97.707_8$

Tabelle 8.

Äthylalkohol — Schwefelkohlenstoff.

		6°				30°			
	$C_{Äthyl}$	ϱ_{12}	A	$A_M^{Äthyl}$	$A_M^{CS_2}$	ϱ_{12}	A	$A_M^{Äthyl.}$	$A_M^{CS_2}$
1	0.00948	1.27898	0.024_8	2.616	0.025	1.24304	0.042_4	4.473	0.043
2	0.01917	1.27402	0.044_6	2.327	0.046	1.23805	0.072_4	3.777	0.074
3	0.03841	1.26427	0.079_2	2.062	0.082	1.22836	0.121_4	3.161	0.126
4	0.05888	1.25405	0.108_8	1.848	0.116	1.21827	0.162_8	2.765	0.173
5	0.10693	1.23038	0.162_6	1.521	0.182	1.19509	0.233_9	2.187	0.262
6	0.16955	1.19976	0.219_4	1.294	0.264	1.16521	0.308_0	1.817	0.371
7	0.21187	1.17914	0.252_4	1.191	0.320	1.14523	0.345_1	1.629	0.438
8	0.26714	1.15226	0.290_5	1.087	0.396	1.11914	0.390_8	1.463	0.533
9	0.33185	1.12083	0.329_2	0.992	0.493	1.08869	0.435_1	1.311	0.651
10	0.38223	1.09641	0.353_6	0.925	0.572	1.06511	0.458_9	1.201	0.743
11	0.45796	1.05975	0.381_5	0.833	0.704	1.02972	0.484_7	1.058	0.894
12	0.53036	1.02470	0.401_1	0.756	0.854	0.99589	0.500_8	0.944	1.066
13	0.81505	0.88817	0.306_9	0.377	1.659	0.86436	0.362_0	0.444	1.957
14	0.93925	0.82970	0.126_4	0.135	2.081	0.80809	0.147_2	0.157	2.423
15	0.94851	0.82533	0.111_3	0.117	2.162	0.80389	0.128_8	0.136	2.502
16	0.96606	0.81724	0.068_4	0.071	2.015	0.79609	0.081_2	0.084	2.393
17	0.97805	0.81171	0.038_4	0.039	1.749	0.79081	0.044_2	0.045	2.014
18	0.98996	0.80615	0.012_6	0.013	1.255	0.78543	0.016_6	0.017	1.653

$\varrho^{Äthyl} = 0.80133$ $\quad v_M^{Äthyl.} = 57.4620$

$\varrho^{CS_2} = 1.28395$ $\quad v_M^{CS_2} = 59.2858$

$\varrho^{Äthyl} = 0.78080$

$\varrho^{CS_2} = 1.24819$

$v_M^{Äthyl} = 58.9728$

$v_M^{CS_2} = 60.9843$

Tabelle 9.

Äthylalkohol — Dioxan.

30°

	$C_{Äthyl}$	ϱ_{11}	A	$A_M^{Äthyl}$	A_M^{Dioxan}
1	0.0420	1.0150	0.022	0.524	0.023
2	0.0997	1.0049	0.030	0.301	0.033
3	0.1940	0.9878	0.024	0.124	0.030
4	0.2437	0.9784	0.017	0.070	0.022
5	0.4231	0.9416	—0.009	—0.021	—0.016
6	0.7041	0.8732	—0.051	—0.072	—0.172
7	0.8717	0.8243	—0.052	—0.060	—0.402

$\varrho^{Äthyl} = 0.7806$ $\quad v_M^{Äthyl} = 58.988$

$\varrho^{Dioxan} = 1.0223$ $\quad v_M^{Dioxan} = 86.141$

Tabelle 10.

Methylalkohol — Tetrachlorkohlenstoff.

		6°				30°			
	C_{CH_3OH}	ϱ_{12}	A	$A_M^{CH_3OH}$	$A_M^{CCl_4}$	ϱ_{12}	A	$A_M^{CH_3OH}$	$A_M^{CCl_4}$
1	0.02793	1.61115	0.005_3	0.190	0.006	1.56463	0.026_1	0.935	0.027
2	0.04668	1.60440	0.007_5	0.160	0.008	1.55797	0.035_0	0.750	0.037
3	0.08889	1.58872	0.007_6	0.085	0.008	1.54265	0.041_2	0.464	0.045
4	0.13169	1.57210	0.000_7	0.005	0.001	1.52642	0.039_8	0.302	0.046
5	0.22170	1.53410	-0.016_9	−0.076	−0.022	1.48943	0.027_6	0.125	0.036
6	0.33681	1.47830	-0.040_4	−0.120	−0.061	1.43528	0.002_3	0.007	0.004
7	0.41665	1.43382	-0.057_9	−0.139	−0.099	1.39217	-0.019_5	−0.047	−0.033
8	0.54320	1.35077	-0.078_4	−0.144	−0.172	1.31156	-0.041_4	−0.076	−0.091
9	0.63496	1.27834	-0.089_3	−0.141	−0.246	1.24132	-0.056_9	−0.090	−0.156
10	0.82619	1.07891	-0.084_8	−0.103	−0.488	1.04800	-0.065_9	−0.080	−0.379
11	0.97017	0.86058	-0.022_5	−0.023	−0.754	0.83633	-0.018_8	−0.019	−0.614

$\varrho^{CH_3OH} = 0.80436$ $\quad v_M^{CH_3OH} = 39.823_0$

$\varrho^{CCl_4} = 1.62097$ $\quad v_M^{CCl_4} = 94.906_1$

$\varrho^{CH_3OH} = 0.78182$

$\varrho^{CCl_4} = 1.57449$

$v_M^{CH_3OH} = 40.971_1$

$v_M^{CCl_4} = 97.707_8$

Tabelle 11.

Methylalkohol — Schwefelkohlenstoff.

6°

	C_{Methyl}	ϱ_{12}	A	$A_M^{CS_2}$	$A_M^{CH_3OH}$
1	0.94041	0.84206	0.177_3	2.975	0.189
2	0.97000	0.82361	0.091_3	3.043	0.094
3	0.98178	0.81614	0.054_8	3.008	0.056
4	0.99011	0.81085	0.026_4	2.669	0.027
5	0.99735	0.80618	0.003_3	1.245	0.003

$\varrho^{CH_3OH} = 0.80436$ $\quad v_M^{CH_3OH} = 39.823_0$

$\varrho^{CS_2} = 1.28396$ $\quad v_M^{CS_2} = 59.285_3$

Tabelle 12.

Methanol — Cyclohexan.

	6°					30°			
	C_{CH_3OH}	ϱ_{12}	A	$A_M^{CH_3OH}$	$A_M^{C_6H_{12}}$	ϱ_{12}	A	$A_M^{CH_3OH}$	$A_M^{C_6H_{12}}$
1	0.00937	0.79124	0.035_4	3.778	0.035	0.76870	0.053_0	5.656	0.054
2	0.02608	0.79100	0.077_7	2.979	0.080	0.76838	0.108_9	4.176	0.112
3	0.03618	0.79089	0.098_3	2.717	0.102	0.76823	0.135_9	3.756	0.141
4	0.05265	0.79076	0.125_1	2.376	0.132	0.76801	0.176_3	3.349	0.186
5	0.07279	0.79070	0.144_9	1.991	0.156	0.76779	0.218_3	2.999	0.235
6	0.09152	0.79067	0.159_5	1.743	0.176	0.76759	0.255_9	2.796	0.282
7	0.10695	0.79068	0.167_2	1.563	0.187	0.76748	0.279_0	2.609	0.312
8	0.81052		entmischt			0.76901	0.553_3	0.683	2.920
9	0.84044	0.79403	0.380_7	0.453	2.386	0.76993	0.511_0	0.608	3.203
10	0.84454	0.79413	0.377_7	0.447	2.430	0.77014	0.499_4	0.591	3.212
11	0.86750	0.79428	0.388_4	0.448	2.931	0.77101	0.460_7	0.531	3.477
12	0.89636	0.79528	0.354_6	0.396	3.422	0.77251	0.391_0	0.436	3.773
13	0.95770	0.79982	0.169_4	0.177	4.005	0.77716	0.186_4	0.195	4.407
14	0.97073	0.80106	0.121_9	0.126	4.165	0.77845	0.132_8	0.137	4.537
15	0.98823	0.80295	0.051_2	0.052	4.350	0.78037	0.056_0	0.057	4.758

$\varrho^{CH_3OH} = 0.80436$ $\quad v_M^{CH_3OH} = 39.823_0$

$\varrho^{C_6H_{12}} = 0.79146$ $\quad v_M^{C_6H_{12}} = 106.254_3$

$\varrho^{CH_3OH} = 0.78181$

$\varrho^{C_6H_{12}} = 0.76903$

$v_M^{CH_3OH} = 40.971_6$

$v_M^{C_6H_{12}} = 109.353_3$

Tabelle 13.

Methylalkohol — Cyclohexan.

	40°				
	C_{CH_3OH}	ϱ_{12}	A	$A_M^{CH_3OH}$	$A_M^{C_6H_{12}}$
1	0.01529	0.75886	0.094_6	6.187	0.096
2	0.03391	0.75851	0.156_7	4.621	0.162
3	0.05398	0.75819	0.214_4	3.972	0.227
4	0.06162	0.75812	0.228_6	3.710	0.244
5	0.10843	0.75762	0.324_3	2.991	0.364
6	0.16178	0.75722	0.405_7	2.508	0.484
7	0.74800	0.75790	0.646_2	0.864	2.564
8	0.89825	0.76292	0.406_7	0.453	3.997

$\varrho^{CH_3OH} = 0.77230$ $\quad v_M^{CH_3OH} = 41.4761$

$\varrho^{C_6H_{12}} = 0.75944$ $\quad v_M^{C_6H_{12}} = 110.7342$

Tabelle 14.

Methylalkohol — Cyclohexan.

46°

	C_{CH_3OH}	ϱ_{12}	A	$A_M^{CH_3OH}$	$A_M^{C_6H_{12}}$
1	0.01652	0.75316	0.098_3	5.950	0.100
2	0.04114	0.75260	0.195_3	4.747	0.204
3	0.06660	0.75227	0.257_7	3.869	0.276
4	0.13055	0.75159	0.387_4	2.967	0.446
5	0.22100	0.75095	0.515_9	2.334	0.662
6	0.32774	0.75049	0.618_8	1.888	0.921
7	0.42393	0.75041	0.666_8	1.573	1.157
8	0.53113	0.75048	0.702_9	1.323	1.499
9	0.62200	0.75073	0.717_1	1.153	1.897
10	0.72067	0.75160	0.687_7	0.954	2.462
11	0.85837	0.75510	0.515_1	0.600	3.637
12	0.93187	0.75965	0.294_2	0.316	4.634

$\varrho^{CH_3OH} = 0.76654$ $\quad v_M^{CH_3OH} = 41.7878$

$\varrho^{C_6H_{12}} = 0.75375$ $\quad v_M^{C_6H_{12}} = 111.5701$

Tabelle 15.

Methanol — Äthanol.

	6°					30°			
	$C_{C_2H_5OH}$	ϱ_{12}	A	$A_M^{C_2H_5OH}$	$A_M^{CH_3OH}$	ϱ_{12}	A	$A_M^{C_2H_5OH}$	$A_M^{CH_3OH}$
1	0.02951	0.80423_5	0.000_7	0.024	0.001	0.78176	0.001_1	0.037	0.001
2	0.04992	0.80415	0.000_8	0.016	0.001	0.78172	0.001_9	0.038	0.002
3	0.14311	0.80375	0.001_9	0.013	0.002	0.78156	0.003_7	0.026	0.004
4	0.22497	0.80342	0.003_2	0.014	0.004	0.78143	0.005_6	0.025	0.007
5	0.35094	0.80295	0.005_0	0.014	0.008	0.78125	0.007_8	0.022	0.012
6	0.44994	0.80263	0.005_4	0.012	0.010	0.78114	0.008_3	0.018	0.015
7	0.61098	0.80218	0.004_8	0.008	0.012	0.781005	0.007_5	0.012	0.019
8	0.74367	0.80184	0.004_6	0.006	0.018	0.780915	0.006_1	0.008	0.024
9	0.84555	0.80162	0.002_9	0.003	0.019	0.78086	0.004_3	0.005	0.028
10	0.91164	0.801485	0.001_8	0.002	0.020	0.780832	0.002_7	0.003	0.034

$\varrho^{C_2H_5OH} = 0.80132$ $\quad v_M^{C_2H_5OH} = 57.462_7$

$\varrho^{CH_3OH} = 0.80438$ $\quad v_M^{CH_3OH} = 39.882_0$

$\varrho^{C_2H_5OH} = 0.780805$

$\varrho^{CH_3OH} = 0.781825$

$v_M^{C_2H_5OH} = 58.9725$

$v_M^{CH_3OH} = 40.9708$

Tabelle 16.

Benzol — Cyclohexan.

	$C_{C_6H_6}$	ϱ_{12}	A	$A_M^{C_6H_6}$	$A_M^{C_6H_{12}}$	ϱ_{12}	A	$A_M^{C_6H_6}$	$A_M^{C_6H_{12}}$
		6^0				30^0			
1	0.05337	0.79504	0.124_8	2.338	0.132	0.77249	0.127_1	2.381	0.134
2	0.07862	0.79672	0.188_5	2.398	0.205	0.77410	0.195_2	2.483	0.212
3	0.23463	0.80831	0.466_6	1.989	0.610	0.78536	0.478_0	2.037	0.625
4	0.47857	0.82993	0.637_6	1.332	1.223	0.80636	0.649_2	1.357	1.245
5	0.50189	0.83220	0.642_3	1.280	1.289	0.80855	0.655_4	1.306	1.316
6	0.65553	0.84857	0.573_7	0.875	1.665	0.82444	0.582_9	0.889	1.692
7	0.86823	0.87485	0.290_0	0.334	2.201	0.84992	0.290_7	0.335	2.206
8	0.93419	0.88395	0.157_4	0.169	2.392	0.85871	0.159_0	0.170	2.586
9	0.97399	0.88973	0.062_8	0.065	2.414	0.86428	0.065_4	0.067	2.580
10	0.97454	0.88981	0.061_6	0.063	2.419	0.86435	0.064_9	0.067	2.616

$\varrho^{C_6H_6} = 0.89358$ $\quad v_M^{C_6H_6} = 87.3408$
$\varrho^{C_6H_{12}} = 0.79146$ $\quad v_M^{C_6H_{12}} = 106.2505$

$\varrho^{C_6H_6} = 0.86802$
$\varrho^{C_6H_{12}} = 0.76901$
$v_M^{C_6H_6} = 89.9127$
$v_M^{C_6H_{12}} = 109.3523$

Tabelle 17.

Benzol — Hexan.

	$C_{C_6H_6}$	ϱ_{12}	A	$A_M^{C_6H_6}$	$A_M^{C_6H_{14}}$	ϱ_{12}	A	$A_M^{C_6H_6}$	$A^{C_6H_{14}}$
		6^0				30^0			
1	0.02424	0.68666	0.039_9	1.646	0.041	0.66493	0.039_2	1.617	0.040
2	0.05757	0.69135	0.091_4	1.588	0.097	0.66955	0.087_2	1.515	0.093
3	0.19813	0.71243	0.271_4	1.370	0.339	0.69030	0.255_0	1.287	0.318
4	0.50629	0.76754	0.434_7	0.859	0.881	0.74451	0.400_4	0.791	0.811
5	0.70941	0.81240	0.373_2	0.526	1.284	0.78858	0.337_6	0.476	1.162
6	0.92958	0.87163	0.127_4	0.137	1.809	0.84660	0.111_6	0.120	1.585
7	0.97233	0.88472	0.056_7	0.058	2.049	0.85935	0.052_5	0.054	1.897

$\varrho^{C_6H_6} = 0.89358$ $\quad v_M^{C_6H_6} = 87.3408$
$\varrho^{C_6H_{14}} = 0.68332$ $\quad v_M^{C_6H_{14}} = 126.0156$

$\varrho^{C_6H_6} = 0.86801$
$\varrho^{C_6H_{14}} = 0.66165$
$v_M^{C_6H_6} = 89.9137$
$v_M^{C_6H_{14}} = 130.1428$

Tabelle 18.

Tetrachlorkohlenstoff — Schwefelkohlenstoff.

		6°				30°			
	C_{CCl_4}	ϱ_{12}	A	$A_M^{CCl_4}$	$A_M^{CS_2}$	ϱ_{12}	A	$A_M^{CCl_4}$	$A_M^{CS_2}$
1	0.03161	1.29960	0.052_3	1.650	0.054	1.26340	0.051_8	1.640	0.054
2	0.13813	1.34914	0.174_1	1.260	0.202	1.31123	0.184_7	1.337	0.214
3	0.25727	1.39872	0.268_3	1.043	0.361	1.35929	0.279_3	1.086	0.376
4	0.41878	1.45807	0.327_3	0.782	0.563	1.41676	0.339_5	0.811	0.584
5	0.59660	1.51497	0.316_4	0.530	0.784	1.47193	0.323_1	0.542	0.801
6	0.92755	1.60384	0.085_3	0.092	1.177	1.55796	0.083_3	0.090	1.150

$\varrho^{CCl_4} = 1.62100$ $\quad v_M^{CCl_4} = 94.904_4$

$\varrho^{CS_2} = 1.28399$ $\quad v_M^{CS_2} = 59.284_0$

$\varrho^{CCl_4} = 1.57449$

$\varrho^{CS_2} = 1.24824$

$v_M^{CCl_4} = 97.707_8$

$v_M^{CS_2} = 60.981_9$

Tabelle 19.

Aceton — Hexan.

		6°				30°			
	$C_{Acet.}$	ϱ_{12}	A	$A_M^{Acet.}$	$A_M^{Hex.}$	ϱ_{12}	A	$A_M^{Acet.}$	$A_M^{Hex.}$
1	0.01729	0.68405	0.087_6	5.067	0.089	0.66225	0.106_6	6.165	0.109
2	0.04972	0.68554	0.242_0	4.867	0.255	0.66357	0.284_3	5.718	0.299
3	0.07201	0.68670	0.327_7	4.551	0.353	0.66458	0.390_6	5.424	0.421
4	0.11661	0.68924	0.472_6	4.053	0.535	0.66684	0.569_0	4.880	0.644
5	0.17690	0.69310	0.622_7	3.520	0.757	0.67035	0.752_7	4.255	0.915
6	0.26229	0.69939	0.761_5	2.903	1.032	0.67610	0.935_1	3.565	1.268
7	0.36751	0.70832	0.863_8	2.350	1.366	0.68430	1.085_1	2.953	1.716
8	0.57136	0.73008	0.863_2	1.511	2.014	0.70495	1.079_8	1.890	2.519
9	0.84968	0.77345	0.434_8	0.512	2.893	0.74681	0.551_7	0.649	3.670

$\varrho^{Acet.} = 0.80689$ $\quad v_M^{Acet.} = 71.939_2$

$\varrho^{Hex.} = 0.68330$ $\quad v_M^{Hex.} = 126.019_3$

$\varrho^{Acet.} = 0.77967$

$\varrho^{Hex.} = 0.66162$

$v_M^{Acet.} = 74.450_7$

$v_M^{Hex.} = 130.148_7$

Tabelle 20.

Aceton — Benzol.

6°

	$C_{Acet.}$	ϱ_{15}	A	$A_M^{Acet.}$	A_M^{Benzol}
1	0.01582	0.89253	0.002_5	0.158	0.003
2	0.03569	0.89111	0.001_1	0.031	0.001
3	0.05050	0.89004	0.000_7	0.014	0.001
4	0.07983	0.88791	-0.000_9	−0.011	−0.001
5	0.14726	0.88297	-0.008_8	−0.060	−0.010
6	0.34369	0.86773	-0.018_8	−0.055	−0.029
7	0.52911	0.85231	-0.032_0	−0,061	−0.068
8	0.81037	0.82648	-0.035_2	−0.043	−0.229
9	1.00000	0.80689	0.000_0		
10	0.00000	0.89369	0.000_0		

$\varrho^{Acet.} = 0.80689$ $\quad v_M^{Acet.} = 71.9392$

$\varrho^{Benzol} = 0.89369$ $\quad v_M^{Benzol} = 87.330_1$

Tabelle 21.

Methylalkohol — Wasser [1]).

15°

	C_{CH_3OH}	$s^{15}/_4$	A	$A_M^{H_2O}$	$A_M^{CH_3OH}$
1	0.98236	0.79859	-0.059_2	−3.356	−0.060
2	0.96499	0.80143	-0.118_1	−3.373	−0.122
3	0.94788	0.80428	-0.175_5	−3.367	−0.185
4	0.89808	0.81285	-0.338_0	−3.316	−0.376
5	0.79009	0.83207	-0.627_1	−2.988	−0.794
6	0.64042	0.86051	-0.894_7	−2.488	−1.397
7	0.55593	0.87739	-0.970_5	−2.186	−1.746
8	0.43716	0.90210	-0.982_5	−1.746	−2.248
9	0.34175	0.92242	-0.901_6	−1.370	−2.638
10	0.25635	0.94067	-0.756_1	−1.017	−2.950
11	0.18681	0.95518	-0.580_3	−0.714	−3.106
12	0.12328	0.96814	-0.377_5	−0.431	−3.062
13	0.08388	0.97660	-0.244_3	−0.267	−2.913
14	0.05882	0.98241	-0.161_1	−0.171	−2.739
15	0.03466	0.98864	-0.087_5	−0.091	−2.525
16	0.01710	0.99370	-0.040_5	−0.041	−2.368
17	0.01135	0.99543	-0.025_5	−0.026	−2.247

$s\ (^{15}/_4)\ H_2O = 0.999126$ $\quad V_M\ H_2O = 18.0318$

$s\ (^{15}/_4)\ CH_3OH = 0.79578$ $\quad V_M\ CH_3OH = 40.2523$

[1]) Die Meßwerte der Spalten 2 der Tab. 21—23 sind entnommen aus den Tabellen von Landolt-Börnstein.

Tabelle 22.

Äthylalkohol — Wasser.

15°

	$C_{C_2H_5OH}$	$s^{15}/_4$	A	$A_M^{C_2H_5OH}$	$A_M^{H_2O}$
1	0.97483	0.79666	-0.106_3	—0.109	—4.223
2	0.92674	0.80270	-0.290_3	—0.313	—3.963
3	0.88143	0.80851	-0.442_9	—0.503	—3.735
4	0.81817	0.81688	-0.625_0	—0.764	—3.437
5	0.74155	0.82756	-0.802_8	—1.083	—3.106
6	0.65639	0.84032	-0.949_5	—1.447	—2.763
7	0.56708	0.85510	-1.054_0	—1.859	—2.435
8	0.47734	0.87186	-1.112_3	—2.330	—2.128
9	0.35078	0.89980	-1.111_6	—3.169	—1.712
10	0.22077	0.93482	-0.969_5	—4.391	—1.244
11	0.15550	0.95355	-0.786_4	—5.057	—0.931
12	0.07909	0.97311	-0.403_0	—5.096	—0.438
13	0.05987	0.97790	-0.286_9	—4.792	—0.305
14	0.03726	0.98435	-0.158_6	—4.257	—0.165
15	0.01605	0.99196	-0.058_2	—3.626	—0.059
16	0.00792	0.99542	-0.026_7	—3.371	—0.027

$s\ (^{15}/_4)\ H_2O = 0.999126$ $\quad v_M^{H_2O} = 18.0318$

$s\ (^{15}/_4)\ C_2H_5OH = 0.79354$ $\quad v_M^{C_2H_5OH} = 58.026_1$

Tabelle 23.

n — Propylalkohol — Wasser.

15°

	$C_{C_3H_7OH}$	$s^{15}/_4$	A	$A_M^{C_3H_7OH}$	$A_M^{H_2O}$
1	0.00608	0.99580	-0.025_7	—4.227	—0.026
2	0.00919	0.99430	-0.041_9	—4.559	—0.042
3	0.01554	0.99141	-0.076_5	—4.923	—0.078
4	0.02881	0.98626	-0.160_3	—5.564	—0.165
5	0.05027	0.97914	-0.306_8	—6.103	—0.323
6	0.06976	0.97201	-0.411_4	—5.897	—0.442
7	0.11391	0.95318	-0.526_5	—4.622	—0.594
8	0.23075	0.91234	-0.656_5	—2.845	—0.853
9	0.31031	0.89184	-0.691_6	—2.229	—1.003
10	0.41173	0.87158	-0.705_8	—1.714	—1.200
11	0.54542	0.85126	-0.672_3	—1.233	—1.479
12	0.62960	0.84101	-0.620_2	—0.985	—1.674
13	0.72970	0.83051	-0.525_7	—0.720	—1.945
14	0.82454	0.82179	-0.396_6	—0.481	—2.260
15	0.87804	0.81730	-0.307_7	—0.350	—2.523
16	0.90653	0.81490	-0.245_3	—0.271	—2.624
17	0.93630	0.81240	-0.170_6	—0.182	—2.678
18	0.96742	0.80982	-0.083_9	—0.087	—2.575

$s\ (^{15}/_4)\ H_2O = 0.999126$ $\quad v_M^{H_2O} = 18.0318$

$s\ (^{15}/_4)\ C_3H_7OH = 0.80733$ $\quad v_M^{C_3H_7OH} = 74.3958$

Tabelle 24.

Äthylalkohol — Cyclohexan [1]).

	6°				30°		$R_\infty = 12.66$
	c_1	ϱ_{12}	ε_{12}	$P'_1 + P''_{UR}$	ϱ_{12}	ε_{12}	$P'_1 + P''_{UR}$
1	0.02907	0.79080	2.086_5	32.89	0.76805	2.054_4	38.60
2	0.06328	0.79046	2.158_2	37.01	0.76765	2.117_5	38.04
3	0.08389	0.79032	2.225_6	42.34	0.76749	2.184_6	43.76
4	0.17505	0.78985	2.772_6	66.35	0.76701	2.620_2	60.43
5	0.22722	0.78975	3.306_6	77.00	0.76689	3.037_7	69.27
6	0.29277	0.78968	4.227_1	84.75	0.76704	3.755_6	76.67
7	0.36031	0.78972	5.483_6	86.94	0.76708	4.746_6	80.11
8	0.43665	0.78988	—	—	0.76736	6.178	79.50
9	0.48551	0.79003	8.631	81.14	0.76764	7.295	77.54
10	0.56526	0.79047	10.953	73.92	0.76830	9.572	73.02
11	0.63822	0.79109	13.33	67.10	0.76917	11.54	66.87
12	0.74134	0.79250	16.99	58.24	0.77094	14.92	58.23
13	1.00000	0.80133	28.0	39.06	0.78078	24.4	39.62
14	0.00000	0.79133	2.040_9		0.76881	2.003	

Tabelle 25.

Äthylalkohol — Schwefelkohlenstoff.

	6°				30°		
	c_1	ϱ_{12}	ε_{12}	$P'_1 + P''_{UR}$	ϱ_{12}	ε_{12}	$P'_1 + P''_{UR}$
1	0.00948	1.27898	2.717_7	43.88	1.24304	2.658_7	51.05
2	0.01917	1.27402	2.756_9	42.27	1.23805	2.701_4	48.48
3	0.03841	1.26427	2.861_9	46.41	1.22836	2.799_1	49.25
4	0.05888	1.25405	3.025_7	53.48	1.21827	2.934_8	52.97
5	0.10693	1.23038	3.595_8	66.89	1.19509	3.381_9	61.78
6	0.16955	1.19976	4.689_2	75.80	1.16521	4.245_2	69.72
7	0.21187	1.17914	5.590	77.12	1.14523	4.930_3	71.06
8	0.26714	1.15226	6.965	76.21	1.11914	6.002	71.21
9	0.33185	1.12083	8.676	72.40	1.08869	7.246	68.09
10	0.38223	1.09641	10.203	69.29	1.06511	8.460	66.09
11	0.45796	1.05975	12.57	64.20	1.02972	10.627	62.91
12	0.53036	1.02470	15.23	59.96	0.99589	12.73	59.18
13	0.81505	0.88817	23.47	45.41	0.86436	20.25	45.88
14	0.00000	1.28395	2.676_6		1.24819	2.612_4	
15	1.00000	0.80133	28.0	39.06	0.78080	24.4	39.62
	$R_\infty = 12.66$				$R_\infty = 12.66$		

[1]) Die $(P' + P''_{UR})_{gas} = (P' + P''_{UR})_{fl;\ c_1 = 0}$ -Werte können aus den vorn angegebenen Dipolmomenten berechnet werden; sie sind in den Tabellen nicht angegeben.

Tabelle 26.

Äthylalkohol — Tetrachlorkohlenstoff.

	6°				30°		$R_\infty = 12.66$
	c_1	ϱ_{12}	ε_{12}	$P'_1 + P''_{UR}$	ϱ_{12}	ε_{12}	$P'_1 + P''_{UR}$
1	0.01857	1.61137	2.313	45.55	1.56487	2.272	53.47
2	0.03437	1.60325	2.354	44.54	1.55685	2.318	52.02
3	0.05593	1.59215	2.426	47.40	1.54598	2.385	51.60
4	0.08372	1.57749	2.530	49.89	1.53171	2.485	52.74
5	0.16681	1.53202	3.093	65.33	1.48748	2.948	62.17
6	0.26423	1.47467	4.344	78.59	1.43196	3.941	72.86
7	0.35382	1.41761	6.279	83.05	1.37681	5.494	78.29
8	0.43031	1.36503	8.419	80.37	1.32604	7.534	79.09
9	0.53026	1.28992	11.47	72.30	1.25346	10.78	73.69
10	0.59429	1.23762	14.05	67.39	1.20300	13.69	69.67
11	0.77394	1.07006	20.12	52.62	1.04099	19.35	54.23
12	1.00000	0.80130	28.0	39.06	0.78077	24.4	39.62
13	0.00000	1.62097	2.264		1.57449	2.216_3	

Tabelle 27.

Äthylalkohol — Dioxan.

30° $R_\infty = 12.66$

	c_1	ϱ_{12}	ε_{12}	$P'_1 + P''_{UR}$
1	0.0420	1.0150	2.383	66.20
2	0.0997	1.0049	2.692	67.51
3	0.1940	0.9878	3.342	68.18
4	0.2437	0.9784	3.773	67.93
5	0.4231	0.9416	5.996	64.10
6	0.7041	0.8732	12.71	52.74
7	0.8717	0.8243	18.14	44.73
8	1.0000	0.7806	24.4	39.62
9	0.0000	1.0223	2.196	

Tabelle 28.

Methylalkohol — Tetrachlorkohlenstoff.

	6°				30°		$R_\infty = 8.15$
	c_1	ϱ_{12}	ε_{12}	$P'_1 + P''_{UR}$	ϱ_{12}	ε_{12}	$P'_1 + P''_{UR}$
1	0.02793	1.61115	2.342_8	46.63	1.56463	2.298_7	50.89
2	0.04668	1.60440	2.404_9	48.36	1.55797	2.360_7	51.90
3	0.08889	1.58872	2.592_1	54.65	1.54265	2.532_7	55.60
4	0.13169	1.57210	2.882_5	63.03	1.52624	2.777_5	61.06
5	0.22170	1.53410	3.883_2	75.87	1.48943	3.603_1	71.35
6	0.33681	1.47830	5.994	78.01	1.43528	5.350	74.47
7	0.41665	1.43382	8.263	74.59	1.39217	7.499	73.98
8	0.54320	1.35077	12.57	63.09	1.31156	11.364	63.58
9	0.63496	1.27834	16.90	54.96	1.24132	15.067	55.64
10	0.82619	1.07891	27.53	39.55	1.04800	23.44	40.12
11	1.00000	0.80436	33.0	28.26	0.78182	30.9	29.08
12	0.00000	1.62097	2.263_6		1.57449	2.216_3	

Tabelle 29.

Methylalkohol — Cyclohexan.

		30°		$R_\infty = 8.15$
	c_1	ϱ_{12}	ε_{12}	$P'_1 + P''_{UR}$
1	0.01470	0.76860	2.031_0	40.35
2	0.03032	0.76834	2.057_4	38.02
3	0.05027	0.76806	2.099_3	39.71
4	0.06475	0.76789	2.137_6	42.17
5	0.07991	0.76773	2.187_0	45.51
6	0.10020	0.76754	2.264_5	49.73
7	0.81052	0.76901	18.41	42.78
8	0.84044	0.76993	20.71	40.75
9	0.86750	0.77101	22.36	38.70
10	0.89636	0.77251	24.48	36.61
11	0.92466	0.77432	27.14	34.66
12	0.95574	0.77687	29.81	32.46
13	1.00000	0.78182	30.9	29.08
14	0.00000	0.76903	2.004	

Tabelle 30.

Methylalkohol — Cyclohexan.

40^0 $R_\infty = 8.15$

	c_1	ϱ_{12}	ε_{12}	$P'_1 + P''_{UR}$
1	0.01529	0.75886	2.014	37.63
2	0.03391	0.75851	2.044	36.38
3	0.05398	0.75819	2.090	40.01
4	0.06162	0.75812	2.108	40.86
5	0.10843	0.75762	2.266	49.49
6	0.16178	0.75722	2.528	58.05
7	0.74800	0.75790	15.73	48.76
8	0.89825	0.76292	23.9	36.90
9	1.00000	0.77230	30.6	29.51
10	0.00000	0.75944	1.989	

Tabelle 31.

Methylalkohol — Cyclohexan.

46^0 $R_\infty = 8.15$

	c_1	ϱ_{12}	ε_{12}	$P'_1 + P''_{UR}$
1	0.01652	0.75316	2.005	35.43
2	0.04114	0.75260	2.041	33.90
3	0.06660	0.75227	2.109	41.55
4	0.13055	0.75159	2.346	52.98
5	0.22100	0.75095	2.900	64.70
6	0.32774	0.75049	3.955	70.78
7	0.42393	0.75041	5.318	69.60
8	0.53113	0.75048	7.478	64.39
9	0.62200	0.75073	10.18	58.63
10	0.72067	0.75160	14.41	51.48
11	0.85837	0.75510	21.29	40.28
12	0.93187	0.75965	26.87	34.88
13	1.00000	0.76654	—	—
14	0.00000	0.75375	1.979	—

Tabelle 32.

Methylalkohol — Schwefelkohlenstoff.

30^0 $R_\infty = 8.15$

	c_1	ϱ_{12}	ε_{12}	$P'_1 + P''_{UR}$
1	0.01208	1.24373	2.663_1	40.28
2	0.03506	1.23544	2.780_8	45.56
3	0.04781	1.23095	2.860_0	47.97
4	0.06323	1.22548	2.987_6	52.71
5	0.08922	1.21619	3.242_2	58.46
6	1.00000	0.78183	30.9	29.08
7	0.00000	1.24821	2.616	

Tabelle 33.

Aceton — Benzol.

6^0 $R_\infty = 15.66$

	c_1	ϱ_{12}	ε_{12}	$P'_1 + P''_{UR}$
1	0.01582	0.89253	2.496	164.68
2	0.03569	0.89111	2.720	153.04
3	0.05050	0.89004	2.906	151.01
4	0.07983	0.88791	3.261	141.86
5	0.14726	0.88297	4.141	126.05
6	0.34369	0.86773	7.141	93.97
7	0.52911	0.85231	10.75	73.36
8	0.81037	0.82648	19.15	57.37
9	1.00000	0.80689	25.28	48.37
10	0.00000	0.89369	2.310	

Tabelle 34.

Aceton — Hexan.

	6^0				30^0		
	c_1	ϱ_{12}	ε_{12}	$P'_1 + P''_{UR}$	ϱ_{12}	ε_{12}	$P'_1 + P''_{UR}$
1	0.01729	0.68405	2.035	164.79	0.66225	1.9864	158.43
2	0.04972	0.68554	2.263	156.79	0.66357	2.1820	146.44
3	0.07201	0.68670	2.430	152.94	0.66458	2.3296	143.90
4	0.11661	0.68924	2.771	143.43	0.66684	2.6352	136.73
5	0.17690	0.69310	3.304	134.57	0.67035	3.0977	128.72
6	0.26229	0.69939	4.210	123.27	0.67.610	3.909	199.99
7	0.36751	0.70832	5.599	109.62	0.68430	5.134	108.25
8	0.57136	0.73008	9.371	85.97	0.70495	8.476	86.38
9	0.84968	0.77345	18.128	59.73	0.74681	16.21	61.09
10	1.00000	0.80689	25.28	48.37	0.77967	22.97	49.85
11	0.00000	0.68330	1.917		0.66162	1.879	
	$R_\infty = 15.66$				$R_\infty = 15.66$		

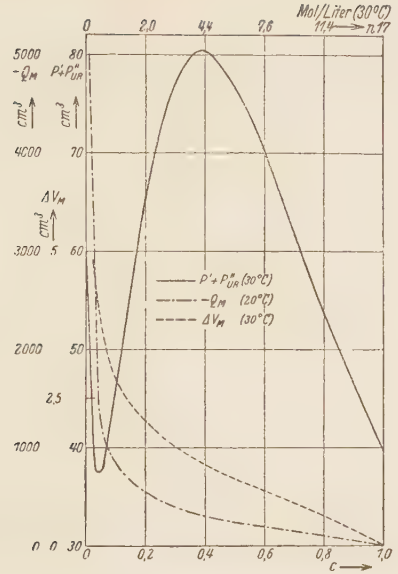


Abb. 1.

Orientierungspolarisation, Mischungswärme und Änderung der mol. Raumbeanspruchung von Äthanol in Cyclohexan.

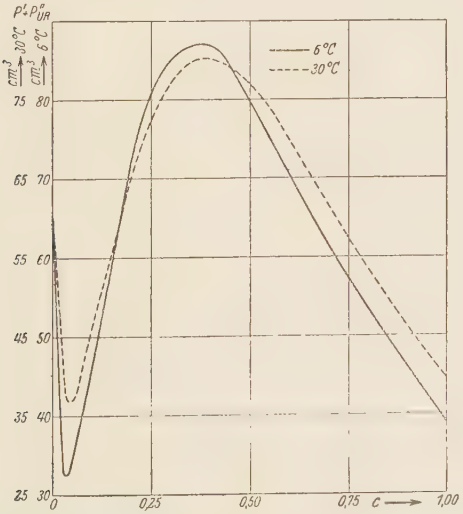


Abb. 2.

Orientierungspolarisation von Äthanol in Cyclohexan.

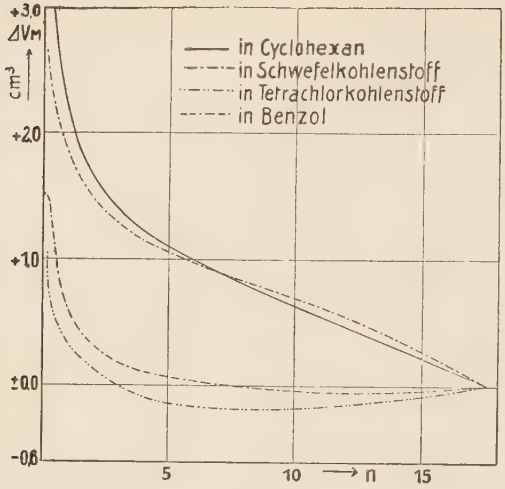


Abb. 3.
Änderung der molaren Raumbeanspruchung von Äthanol in Cyclohexan, Schwefelkohlenst., Tetrachlorkohlenst. und Benzol bei 6° C.

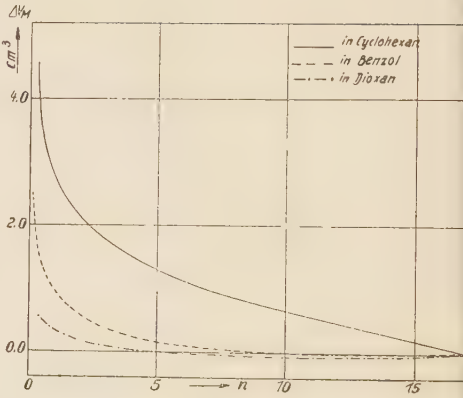


Abb. 4.
Änderung der molaren Raumbeanspruchung von Äthanol in Cyclohexan, Benzol und Dioxan bei 30° C.

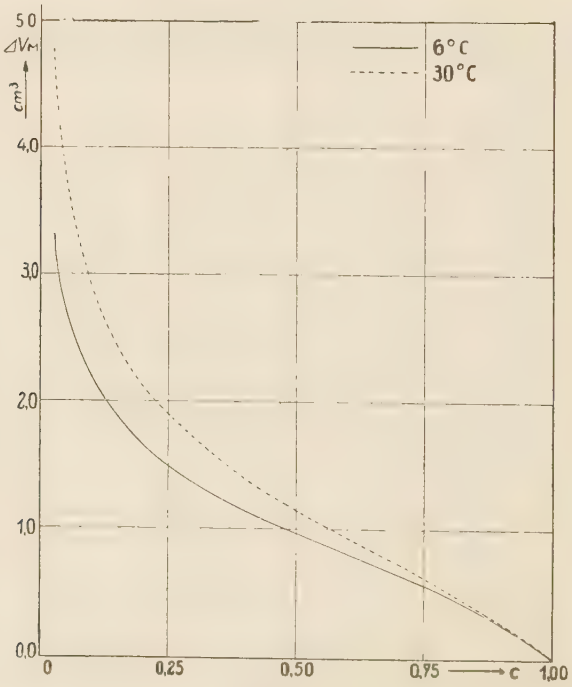


Abb. 5.
Änderung der molaren Raumbeanspruchung von Äthanol in Cyclohexan bei 6° und 30° C.

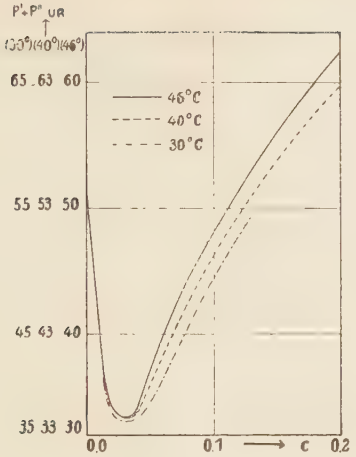


Abb. 6.

Orientierungspolarisation von Methanol in Cyclohexan bei 46°, 40° und 30° C.

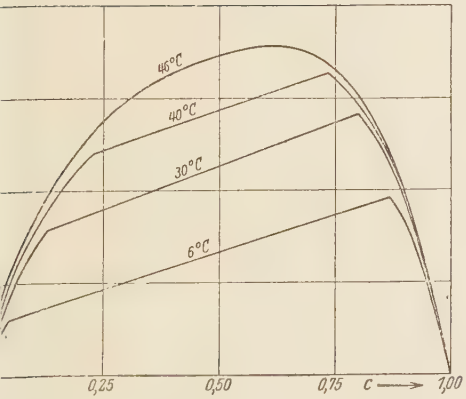


Abb. 7.

Änderung der molaren Raumbeanspruchung (bezogen auf ein Mol Mischung) von Methanol in Cyclohexan bei verschiedenen Temperaturen.

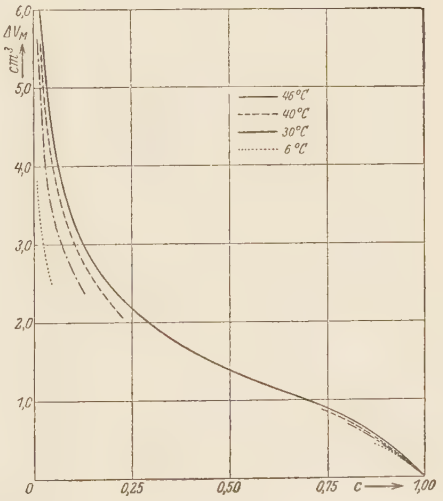


Abb. 8.

Änderung der molaren Raumbeanspruchung von Methanol in Cyclohexan.

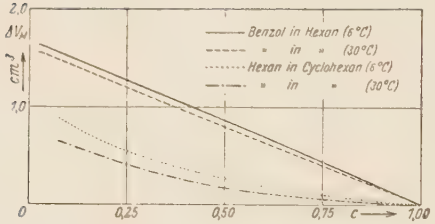


Abb. 9.

Änderung der molaren Raumbeanspruchung.

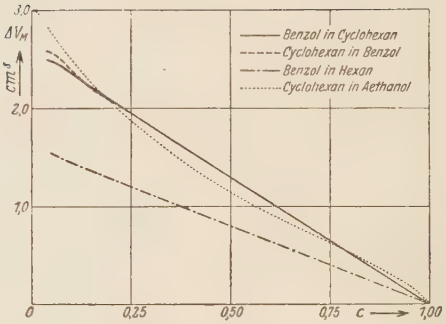


Abb. 10.

Änderung der molaren Raumbeanspruchung bei 30° C.

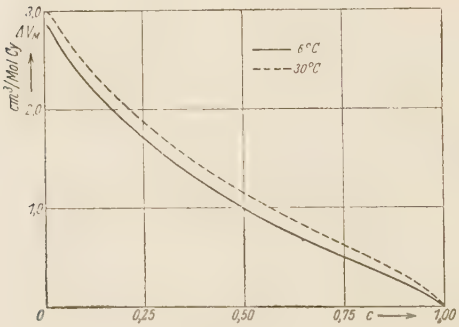


Abb. 11.

Änderung der molaren Raumbeanspruchung von Cyclohexan in Äthanol.

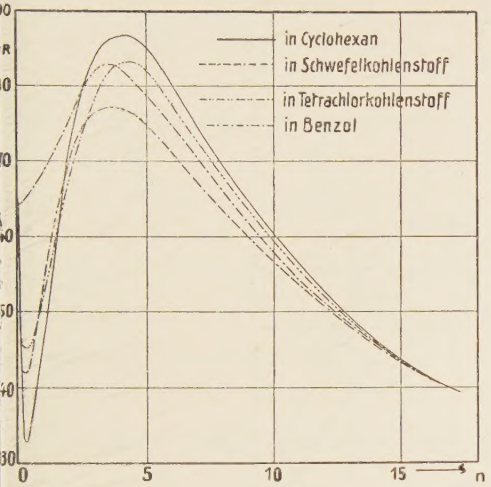


Abb. 12.

Orientierungspolarisation von Äthanol in Cyclohexan, Schwefelkohlenst., Tetrachlorkohlenst. und Benzol bei 6° C.

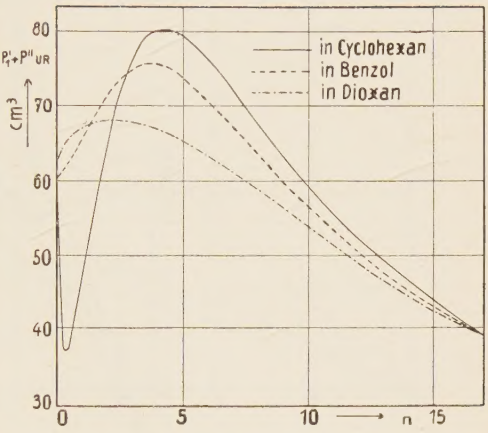


Abb. 13.

Orientierungspolarisation von Äthanol in Cyclohexan, Benzol und Dioxan bei 30° C.

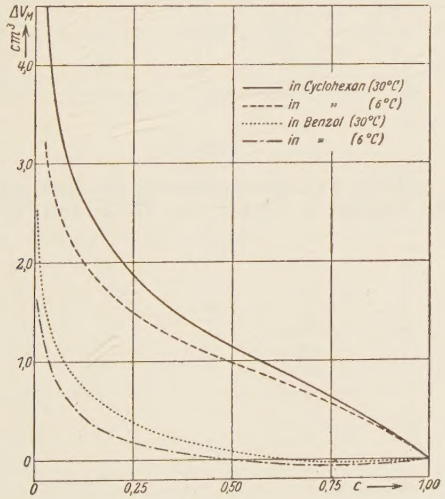


Abb. 14.

Änderung der molaren Raumbeanspruchung von Äthanol in Cyclohexan und Benzol.

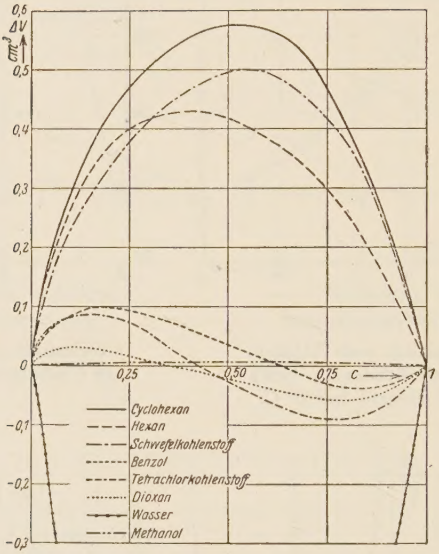


Abb. 15.

Änderung der molaren Raumbeanspruchung (bezogen auf ein Mol Mischung) von Äthanol in Cyclohexan, Hexan usw. bei 30° C.

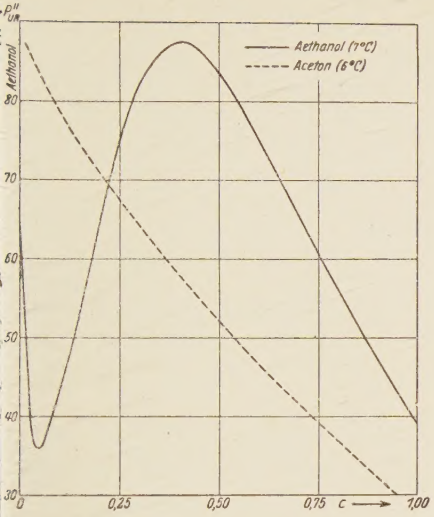


Abb. 16.

Orientierungspolarisation von Äthanol und Aceton in Hexan.

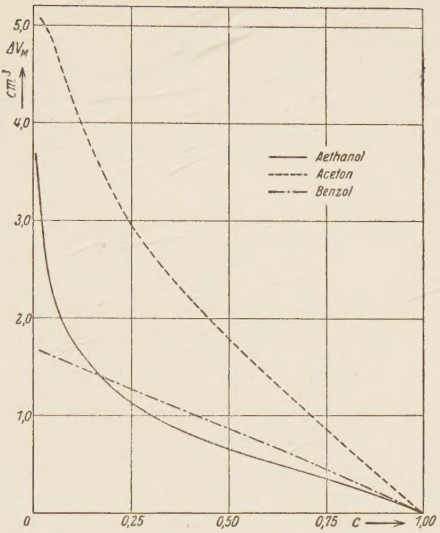


Abb. 17.

Änderung der molaren Raumbeanspruchung von Äthanol, Aceton, Benzol in Hexan bei 6° C.

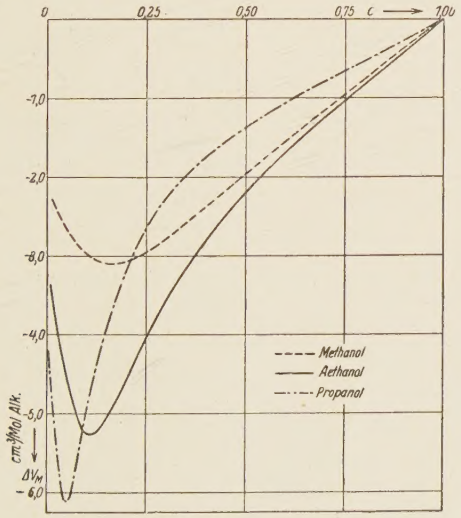


Abb. 18.

Änderung der molaren Raumbeanspruchung von Methanol, Äthanol, Propanol in Wasser bei 15° C.

Lebenslauf.

Am 3. April 1912 wurde ich in Kiel geboren, als Sohn des Kaufmannes Heinrich Harms und seiner Ehefrau Olga, geb. Heins. Von 1918 bis 1931 besuchte ich die Oberrealschule zum Dom in Lübeck, die ich Ostern 1931 nach bestandener Reifeprüfung verließ. Ich wandte mich dann dem Studium der Mathematik, Physik und Chemie zu, studierte zunächst 4 Semester in Göttingen, dann 6 Semester in Kiel. Im Sommersemester 1936 folgte ich meinem hochverehrten Lehrer Dr. K. L. Wolf nach Würzburg, um hier meine phys. chem. Doktorarbeit zum Abschluß zu bringen. Seit dem 1. April 1937 habe ich die hiesige Assistentenstelle übernommen.

Meine akademischen Lehrer waren:

in Physikalischer Chemie:	Prof. Dr. K. L. Wolf;
in Physik:	Prof. Dr. Pohl, Prof. Dr. Franck, Prof. Dr. Reich, Prof. Dr. Schuler;
in Chemie:	Prof. Dr. Windaus, Prof. Dr. Diels, Prof. Dr. Mumm;
in Mathematik:	Prof. Dr. Courant, Prof. Dr. Herglotz, Prof. Dr. Hammerstein, Prof. Dr. Kaluza.